

**Die Li-Ionen-Verteilung des eindimensionalen
Ionenleiters β -Eukryptit (LiAlSiO_4)
bei Drücken bis zu 2.3 GPa**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Harald J. Euler
aus Bonn

München, den ~~29. Juli 1988~~

19.88



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554827_0045

DIE LI-IONEN-VERTEILUNG DES EINDIMENSIONALEN IONENLEITERS
 β -EUKRYPTIT (LiAlSiO_4) BEI DRÜCKEN BIS ZU 2.3 GPa

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians Universität München

vorgelegt von
Harald J. Euler
aus Bonn

München, den 29. Juli 1988

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Schulz
2. Berichterstatter: P.D. Dr. W. Steurer

Tag der mündlichen Prüfung: 09.01.1989

Diese Arbeit widme ich in Dankbarkeit
meinen sehr verehrten Eltern

Meiner lieben Schwester Sabine
danke ich herzlich
für ein sorgfältiges Korrekturlesen

I.	<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	1
II.	<u>EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG</u>	4
III.	<u>LITERATURÜBERSICHT</u>	7
1.	<u>BESCHREIBUNG DES AUSGANGSMATERIALS</u>	7
1.1	<u>α-EUKRYPTIT</u>	7
1.1.1	Vorkommen	7
1.1.2	Struktur	7
1.2	<u>β-EUKRYPTIT</u>	8
1.2.1	Struktur	8
1.2.1.1	1x1x1 (gemittelte) Struktur	8
1.2.1.2	2x2x2 Überstruktur	11
1.2.2	Synthese	14
1.2.2.1	Phasendiagramme	14
1.2.2.2	Kristallzüchtung	16
1.2.3	Physikalische Größen	17
1.2.3.1	Ionenleitfähigkeit	17
1.2.3.2	Temperaturverhalten	17
1.2.3.3	Druckverhalten	19
1.3	<u>P-T-DIAGRAMM VON EUKRYPTIT</u>	22

IV.	<u>BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTELLEN UND ANALYTISCHEN METHODEN</u>	24
1.	<u>EXPERIMENTELLE METHODEN</u>	24
1.1	<u>DRUCKZELLE FÜR EINKRISTALL-UNTERSUCHUNGEN</u>	24
1.1.1	Beugungsgeometrie	26
1.1.2	Aufbau der Druckzelle	28
1.1.3	Zusammenbau und Justierung	30
1.1.4	Geometrie des Probenraumes	30
1.1.4.1	Präparation des Probenraumes	33
1.1.5	Präparation der Druckzelle	34
1.1.6	Druckerzeugung	35
1.2	<u>DRUCKZELLE FÜR PULVER-UNTERSUCHUNGEN</u>	36
1.3	<u>AUFBAU DES DRUCKMESSPLATZES</u>	37
1.3.1	Funktion	37
1.3.2	Optischer Aufbau	38
1.3.2.1	Druckeichung und Druckmessung	40
2.	<u>ANALYTISCHE METHODEN</u>	41
2.1	<u>OPTISCHE UNTERSUCHUNGEN</u>	41
2.2	<u>RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN</u>	41
2.2.1	Präzessionsaufnahmen unter Druck	41
2.2.2	Einkristalluntersuchungen unter Druck am CAD4	42
2.2.3	Winkeldispersive Untersuchungen an Pulverproben	43
2.3	<u>STATISTISCHE METHODEN</u>	43

V.	<u>VERSUCHSVORBEREITUNGEN AN EINKRISTALLEN</u>	48
1.	<u>OPTISCHE UNTERSUCHUNGEN</u>	48
2.	<u>RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN</u>	50
2.1	Röntgenographische und geometrische Definition des Probenmaterials	50
2.1.1	Kristallauswahl	50
2.1.2	Kristallschnittlage	52
2.1.3	Kristallpräparation	52
2.1.4	Kristallabmessungen	54
2.1.5	Röntgenographische Kontrolle	55
2.2	Präzessionsaufnahmen der Hochdruck-Phasen	55
2.2.1	Präzessionsaufnahmen der HII-Phase -in situ-	55
2.2.2	Präzessionsaufnahmen der HI-Phase	57
2.3	Untersuchungen am CAD₄	58
2.3.1	Proben-Einkristall ohne [1] Druckzelle	58
2.3.1.1	Absorptionsverhältnisse des Proben-Einkristalls	59
2.3.2	Proben-Einkristall mit [2] Druckzelle	59
2.3.2.1	Absorptionscharakteristik und Absorptionskorrektur für die Druckzelle	60
2.3.2.2	Überlagerungscharakteristik und Überlagerungs- korrektur für die Diamanten und den Rubin	61
2.3.3	Vergleich und Interpretation der Testergebnisse	62
2.3.3.1	Vergleich der Gitterkonstanten	62
2.3.3.2	Auswirkung der Anwendung einer Druckzelle auf die Intensität verschiedener Reflexklassen	62
2.3.3.3	Startmodelle für Strukturverfeinerungen	65
2.3.3.4	Verfeinerung der bei <u>Normaldruck</u> ohne und mit Druckzelle gemessenen Testdatensätze	69
2.3.3.4.1	2x2x2 Überstruktur	69
2.3.3.4.2	1x1x2 Überstruktur	71
2.3.3.4.3	1x1x1 Struktur	72
2.3.3.5	Theoretische Überlegungen zur Hochdruck-Phase I	74
2.3.3.6	Meßstrategie und Meßprogramm	77

VI.	<u>VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION</u>	81
1.	<u>UNTERSUCHUNGEN AN EINKRISTALLEN</u>	81
1.1	Gitterkonstanten als Funktion des Druckes	81
1.1.1	Isothermer Kompressionsmodul der HI-Phase	89
1.2	Überstrukturreflexe als Funktion des Druckes	90
1.3	Vergleich der bei 0.33 GPa (N-Phase) und 0.82 GPa (HI-Phase) gemessenen Datensätze	96
1.4	Beschreibung der Hochdruck-Phase I	98
1.4.1	Symmetriestimmung der Intensitätsverteilung	98
1.4.1.1	In der Raumgruppe $P6_422$ verbotene Reflexe	101
1.4.2	Beschreibung der Pseudo-Auslöschung	102
1.4.3	Verfeinerung der $1 \times 1 \times 2$ Überstruktur mit verschiedenen Li-Ionen-Verteilungsmodellen	107
1.4.4	Strukturvorschlag für die HI-Phase	116
1.5	Strukturverfeinerung aller Datensätze	128
1.5.1	$2 \times 2 \times 2$ Überstruktur	128
1.5.2	$1 \times 1 \times 2$ Überstruktur	129
1.5.3	$1 \times 1 \times 1$ Struktur	137
1.6	Kinetische Untersuchungen	139
2.	<u>UNTERSUCHUNGEN AN PULVERPROBEN</u>	144
2.1	Untersuchungen an abgeschreckten Proben	144
2.2	Winkeldispersive Untersuchungen -in situ-	147
VII.	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	150

VIII.

ANHANG

158

1.	Verzeichnis der wichtigsten Abkürzungen	158
2.	Danksagung	159
3.	Lebenslauf	161



Für die Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen unter hohen hydrostatischen Drücken bis 10.4 GPa wurde am Kristallographischen Institut der Universität München ein Laboratorium aufgebaut, das die entsprechenden experimentellen und software-mäßigen Voraussetzungen bietet.

Als erste (Test-)Substanz wurde β -Eukryptit (LiAlSiO_4), einer der ersten bekannten und am besten untersuchten Superionenleiter mit einer hochquarzähnlichen Struktur (Raumgruppe $P6_422$), für röntgenographische Untersuchungen unter Druck ausgewählt. Eine interessante Fragestellung bezieht sich auf das Verhalten der Li-Ionen-Verteilung.

Das Strukturverhalten von β -Eukryptit unter Druck wurde erstmals von MOROSIN and PEERCY (1975) untersucht. Sie fanden zwei Phasenumwandlungen, von denen sie nur eine durch Präzessionsfilmaufnahmen charakterisierten.

Durch eigene Untersuchungen gelang es, differenziertere Ergebnisse zum Strukturverhalten des β -Eukryptits unter Druck zu gewinnen. Für die Umwandlung von β -Eukryptit in die metastabile Hochdruck-Phase I war es möglich, bei einem konstanten Transformationsdruck von 0.60(7) GPa, die Phasenumwandlung über einen Zeitraum von mehreren Tagen in situ zu verfolgen und so einen ersten Hinweis zur Kinetik dieser Phasenumwandlung 2. Ordnung zu gewinnen. Die Phasenumwandlung in die Hochdruck-Phase II ist von 1. Ordnung und findet, wie optische Untersuchungen zeigten, bei 2.29(7) GPa innerhalb von einer Minute statt. Diese Hochdruck-Phase ist nicht metastabil bei Normaldruck.

Parallel zur Aufnahme von Daten- und Teildatensammlungen unter Druck wurden Gitterkonstanten bestimmt, die auch der Bestimmung des Kompressionsmoduls dienten. Bei den Verfeinerungen der Ergebnisse aus Datensammlungen in den

gemittelten Strukturen zeigten sich in den Atom-Koordinaten keine signifikanten Veränderungen in Abhängigkeit vom Druck. Primär findet eine geringe Verdichtung der Sauerstoffpackung statt. Eine Verdrehung oder Verkipfung der Si-/AlO₄-Tetraeder ist aus den gemittelten Strukturen quantitativ nicht zu ersehen. Sicher ist, daß die Anordnung der AlO₄-Tetraeder und die hieran über gemeinsame Kanten verknüpften LiO₄-Tetraeder in Abhängigkeit vom Druck die größten strukturellen Änderungen erfahren. Die Anordnung der Si-/AlO₄-Tetraeder ist in a-Richtung auf Grund geringerer Kippwinkel im Vergleich zu α -Quarz relativ stabil, sodaß nur kleine Verdrehungen und/oder Verkipfungen unter Druck zu erwarten sind. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen steht der hohe Kompressionsmodul von β -Eukryptit, der etwa dem von Coesit, einer Hochdruckmodifikation des Quarzes, entspricht, und der nur geringe strukturelle Änderungen in einem Druckbereich bis 2.3 GPa erwarten läßt.

Für die metastabilen Hochdruck-Phase I konnte die rhombische Raumgruppe C222 zur Aufstellung eines Strukturmodells abgeleitet werden. Die Gemeinsamkeit mit den von MOROSIN and PEERCY (1975) gewonnenen Vorstellungen besteht nur im Verteilungsverhältnis der Li-Ionen auf zwei symmetrisch nicht äquivalente Tetraederplätze unter Druck, wobei sie implizit eine trigonale Verteilung der Li-Kanäle in der Struktur der Hochdruck-Phase I vorgaben.

Das eigene Modell beschreibt ebenfalls eine gleichmäßigere Li-Ionen-Verteilung unter Druck im Vergleich zur Normaldruck-Phase. Die Phasenumwandlung ist mit einer Volumenreduktion der Elementarzelle von ca. 0.4% bezüglich der Normaldruck-Phase und einer Änderung in der Überstruktur verknüpft. Dieses Modell begründet zudem eine nachgewiesene Pseudo-Auslöschung, die sich auf Überstrukturreflexe bezieht, und die durch eine spezielle Besetzung von Tetraederplätzen in Strukturkanälen der HI-Phase zu erklären ist. Es konnte damit quantitativ

nachgewiesen werden, daß die Ursache für die neu auftretenden Überstruktureffekte der Hochdruck-Phase I primär eine neue gleichmäßigere Li-Ionen-Verteilung ist und eine alleinige Beteiligung des Si-/AlO₄-Gerüsts ausgeschlossen werden kann. Die Li-Ionen bleiben in der Hochdruck-Phase I tetraedisch koordiniert. Die Oktaederlücken sind nicht besetzt.

Bei der Phasenumwandlung in die Hochdruck-Phase II handelt es sich um eine Phasenumwandlung 1. Ordnung, bei der sich eine strukturelle Änderung des Gerüsts vollzieht. In diesem Falle sind ausschließlich Untersuchungen an Pulverproben möglich. Da die Hochdruck-Phase II nicht abschreckbar ist, sind Untersuchungen in situ zwingend. Durch die geringe Streukraft des β -Eukryptits gestatten Pulverdiagramme, die in einer Diamant-Stempel-Apparatur aufgenommen werden, nur eine begrenzte Auflösung. Trotzdem war es möglich ein Pulverdiagramm der Hochdruck-Phase II anzufertigen, das sich signifikant von dem Diagramm der Normaldruck-Phase unterscheidet. Vermutlich erfolgt bei dieser Transformation eine rhombische Verzerrung der gemittelten Struktur der Hochdruck-Phase I, die bis zu dieser Phasenumwandlung in erster Näherung noch hexagonal beschrieben werden kann.

II. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die vorliegende Arbeit gliedert sich schwerpunktmäßig in zwei Teile:

1. Aufbau eines Laboratoriums zur röntgenographischen Strukturuntersuchung einkristalliner Substanzen unter hohen hydrostatischen Drücken bis 10.4 GPa (Kapitel III).

2. Röntgenstrukturanalyse des eindimensionalen Li-Ionenleiters β -Eukryptit unter hydrostatischem Druck (Kapitel IV und V).

Meistens werden Strukturen unter Druck aus Pulverdaten bestimmt. Diese Ergebnisse lassen in vielen Fällen nur recht grobe Schlüsse auf Strukturänderungen unter Druck zu, besonders dann, wenn es sich bei den zu untersuchenden Substanzen um komplizierte Überstrukturen handelt, wie dies bei β -Eukryptit der Fall ist. In diesem Fall sind Untersuchungen an Pulverproben besonders problematisch.

Deshalb ist die Strukturanalyse an Einkristallen unter Druck mit Hilfe von Röntgenstrahlung die Methode der Wahl. Mit ihr ist es möglich i.a. eine Auflösung der Struktur zu erreichen, die fast in der Größenordnung von Standardmessungen an Einkristallen unter Normalbedingungen liegt.

Ein Schwerpunkt der Arbeitsgruppe in München ist die systematische Untersuchung von Quarz oder quarzähnlichen Strukturen. Auch deshalb wurde die Substanz β -Eukryptit (β -LiAlSiO₄) mit einer hochquarzähnlichen Struktur für erste Untersuchungen im neu eingerichteten Münchener Hochdrucklaboratorium ausgewählt, um die von Prof. Dr. H. Schulz am MPI für Festkörperforschung in Stuttgart begonnene Arbeitsrichtung fortzusetzen.

β -Eukryptit ist einer der ersten bekannten Li-Superionenleiter (v. ALPEN, SCHÖNHERR, SCHULZ and TALAT, 1977), an dem viele interessante Eigenschaften, wie z.B. verschiedene Überstrukturen (BEHRUZI und HAHN, 1971), seine modulierte Struktur (BÖHM, 1983), Antiphasendomänen, diffuse Streuung (KRAUSE und BÖHM, 1982), der negative Temperatúrausdehnungskoeffizient (SCHULZ, 1974), der für glaskeramische Anwendung von großer Bedeutung ist und Phasentransformationen bei hohen Temperaturen (GUTH, 1979) in vielen Experimenten untersucht worden sind.

Bis heute fehlen jedoch genauere Untersuchungen zum Strukturverhalten unter Druck. Besonders interessant ist die Änderung der Überstruktur unter Druck, die vermutlich durch eine andere Li-Ionen-Verteilung verursacht wird. Erste Arbeiten hierzu wurden von MOROSIN and PEERCY (1975) durchgeführt, die jedoch nur in situ Messungen mit Hilfe von ramanspektroskopischen Methoden vornahmen. Röntgenographische Messungen wurden von ihnen mit Hilfe von Präzessionsaufnahmen an abgeschreckten Proben durchgeführt. Röntgenographische in situ Untersuchungen existieren nicht. In der Literatur sind weder Messungen der Gitterkonstanten noch die Aufnahme vollständiger Datensätze an β -Eukryptit-Einkristallen unter Druck beschrieben worden. Ein Grund hierfür ist sicherlich auch die Schwierigkeit, eine gute statistisch gesicherte Vermessung der sehr schwachen Überstrukturreflexe unter Druck durchzuführen, sodaß man sich u.U. auf die Vermessung einiger starker und charakteristischer Überstrukturreflexe unter Druck beschränken muß. Eine Strukturanalyse der metastabilen Hochdruck-Phase I von β -Eukryptit wurde bis heute ebenfalls nicht durchgeführt.

Es soll in dieser Arbeit versucht werden, eine erste Messung unter Druck an β -Eukryptit vorzunehmen, wobei besonderes Gewicht auf die Beurteilung der Güte der gemessenen Daten zu legen ist, da es sich bei den Unter-

suchungen an β -Eukryptit auch um eine erste Testmessung handelt. Die genaue Analyse der Qualität der Datensätze ist als Vorbereitung für eine Verfeinerung der verschiedenen Überstrukturen von β -Eukryptit unter Druck notwendig.

In einem weiteren Schritt soll die metastabile Hochdruck-Phase I näher untersucht werden, um die von MOROSIN and PEERCY (1975) gewonnenen Ergebnisse zu überprüfen und weitere Erkenntnisse im Verhalten von β -Eukryptit unter Druck zu erhalten, um so neue Einsichten für die Voraussage des Druckverhaltens quarzähnlicher Strukturtypen zu gewinnen.

III. LITERATURÜBERSICHT

1. BESCHREIBUNG DES AUSGANGSMATERIALS

Eukryptit tritt in zwei Modifikationen auf, als α - und β - LiAlSiO_4 , wobei ausschließlich α -Eukryptit als Mineral in der Natur vorkommt.

1.1 α -EUKRYPTIT

1.1.1 Vorkommen

Die primären Lithium-Alumosilikate in Pegmatiten sind Spodumene (α - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) und Petalite ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$). Diese Minerale sind manchmal durch feinkörnige Mineralparagenesen von α -Eukryptit (α - LiAlSiO_4), Albit, Glimmer und Tonmineralen ersetzt. Die Mineralparagenese bildet sich durch Kationenaustauschreaktionen mit fluiden Restphasen des Pegmatites (LONDON and BURT, 1982).

1.1.2 Struktur

α -Eukryptit, Raumgruppe (R.G.) $R\bar{3}$, Gitterkonstanten: $a=13.471(3)$ Å, $c=8.998(2)$ Å, Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z=18$, Röntgengichte $D_x=2.66 \text{ gcm}^{-3}$, ist isotyp zur Phenakit- und Willemite-Struktur, d.h. sie besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk von LiO_4 - und TO_4 -Tetraedern ($T=\text{Al/Si}$). Die Li-Positionen von α -Eukryptit besetzen die Si-äquivalenten Positionen im Phenakit und Willemite. Al- und Si-Atome des α -Eukryptits sind ungeordnet auf die Be- und Zn-Positionen des Phenakits bzw. Willemits verteilt (WINKLER, 1953; WINKLER, 1954; GANGULI, 1977; HESSE, 1985).

1.2 β -EUKRYPTIT

1.2.1 Struktur

1.2.1.1 $1 \times 1 \times 1$ (gemittelte) Struktur

β -Eukryptit, Raumgruppe $P6_222$, Gitterkonstanten: $a = 5.2409(3)$ Å, $c = 5.5875(7)$ Å, Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z = 1.5$, Röntgengichte $D_x = 2.36 \text{ g cm}^{-3}$, ist ein eindimensionaler Li-Ionenleiter, dessen Struktur als gestopfte Hochquarz-Struktur (Gerüststruktur aus eckenverknüpften $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ -Tetraedern) beschrieben werden kann, in der Li-Ionen in Kanälen parallel c Tetraederplätze besetzen. Die Oktaederplätze sind unbesetzt (ROY, 1959; TSCHERRY, SCHULZ and LAVES, 1972).

Wird β -Eukryptit in der gemittelten Struktur ($1 \times 1 \times 1$) beschrieben, so enthält die Elementarzelle nur einen Kanal (Abb. 01), in dem die Li-Ionen alle Tetraederplätze statistisch besetzen (Abb. 02). Dies bedeutet, daß jeder Tetraederplatz mit der Wahrscheinlichkeit $P = 0.5$ besetzt ist. Eine Differenzierung zwischen Tetraederplätzen ($z = 0, 1/3, 2/3$) und Oktaederplätzen ($z = 1/4, 1/2, 3/4$) ist in der gemittelten Struktur durchführbar. Die Oktaederplätze sind jedoch bei R.T. und Normaldruck in β -Eukryptit unbesetzt. Dies kann mit einer starken Verzerrung der Oktaederlücken begründet werden (SCHULZ, 1974). Kristallchemisch ist eine Besetzung dieser Lücken daher bei Normalbedingungen nicht sinnvoll.

Eine Unterscheidung von Si- und Al-Schichten ist in dieser Projektion, wie sie Abb. 03 zeigt, nicht möglich. Zwischen den (Si,Al) -Schichten befindet sich jeweils eine Schicht mit der doppelten Anzahl an O-Atomen (2 O).

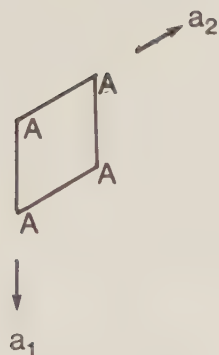


Abb. 01: Elementarzelle der gemittelten Struktur von β -Eukryptit. Mit A sind äquivalente Li-Kanäle gekennzeichnet.

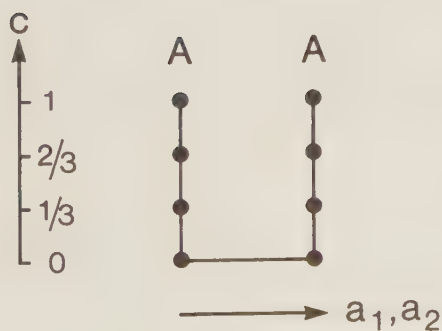


Abb. 02: Anordnung der Li-Ionen auf den Tetraederplätzen in den Li-Kanälen (A) der gemittelten Struktur von β -Eukryptit.

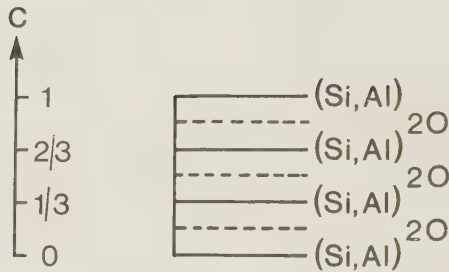


Abb. 03: Anordnung der Si,Al - 2 O Schichten in der gemittelten Struktur von β -Eukryptit.

Atom	Pos.	x	y	z	B ($\text{\AA}^2$)	M
O	6j	0.2017(2)	2x	0.5	1.25(3)	1.0
Li	3a	0	0	0	1.5(4)	0.5
Si,Al	3c	0.5	0	0	0.41(1)	1.0

Tab. 01: Strukturparameter der gemittelten (1x1x1) Struktur von β -Eukryptit (TSCHERRY, SCHULZ and LAVES, 1972)

M steht als Abkürzung für die Besetzungswahrscheinlichkeit.

B steht für den isotropen Temperaturfaktor, $B = 8\pi^2 \langle U^2 \rangle$. $\langle U^2 \rangle$ bedeutet die mittlere quadratische Abweichung eines Atoms senkrecht zur Netzebene (hkl). Diese Abweichung resultiert aus der thermische Bewegung des Atoms.

Der Debye-Waller-Faktor lautet im isotropen Fall:
 $T = \exp[-B(\sin^2 \theta) / \lambda^2]$

1.2.1.2 2x2x2 Überstruktur

β -Eukryptit, Raumgruppe $P6_422$, Gitterkonstanten: $a = 10.4818(3)$ Å, $c = 11.1750(7)$ Å, Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z = 12$, Röntgendichte $D_x = 2.36$ gcm⁻³, besitzt neben den Hauptstrukturreflexen (HSR) einer hochquarzähnlichen Subzelle Überstrukturreflexe (ÜSR), durch die die Gitterkonstanten a und c der Subzelle verdoppelt werden (TSCHERRY, SCHULZ and LAVES, 1972).

Die Überstruktur weist zwei nicht äquivalente Li-Kanäle auf (Kanäle A und B), die eine Verdoppelung der a -Gitterkonstante verursachen (Abb. 04). Die hieraus resultierenden Überstrukturreflexe werden a -Überstrukturreflexe genannt (AÜSR). Die Anordnung der Li-Ionen auf die beiden symmetrisch unterscheidbaren Tetraederplätze in $z = 1/6, 1/2, 5/6$ (T_1) und $z = 0, 1/3, 2/3$ (T_2) ist aus Abb. 05 ersichtlich.

Die Überstruktur weist weiterhin alternierend angeordnete Si- und Al-Schichten eckenverknüpfter SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder auf (Abb. 06), durch die die c -Überstrukturreflexe (CÜSR) verursacht werden (TSCHERRY, SCHULZ and LAVES, 1972; PILLARS and PEACOR, 1973). Die SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder sind schraubenförmig um die c -Achse angeordnet. Sie bilden Strukturkanäle, in der die Li-Ionen geordnet Tetraederplätze besetzen. Die A-Kanäle werden als Hauptkanäle, die B-Kanäle werden als Nebkanäle bezeichnet (Abb. 04).

Ein Si/Al-Verhältnis von 1:1, wie es im β -Eukryptit der Fall ist, erfüllt die Loewensteinsche Regel (LOEWENSTEIN and LOEWENSTEIN, 1954).

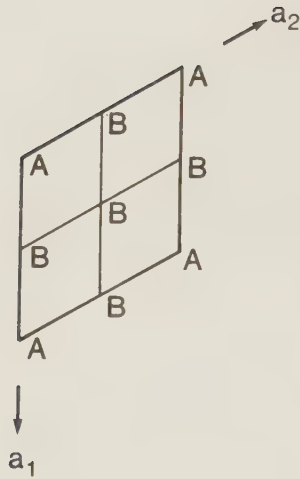


Abb. 04: Elementarzelle der $2 \times 2 \times 2$ Überstruktur von β -Eukryptit. Mit A und B sind nichtäquivalente Li-Kanäle gekennzeichnet.

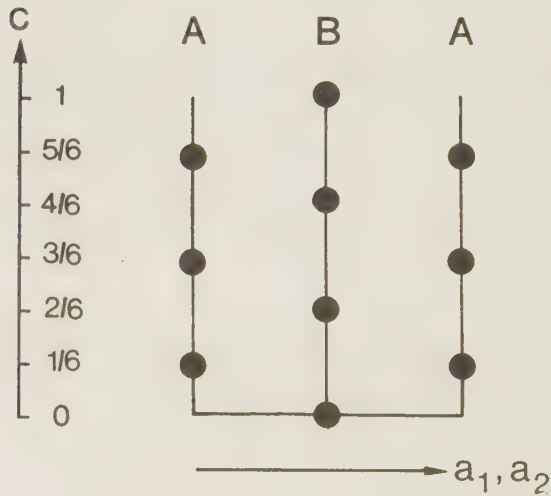


Abb. 05: Anordnung der Li-Ionen auf die Tetraederplätze in den Li-Kanälen A und B der $2 \times 2 \times 2$ Überstruktur von β -Eukryptit.

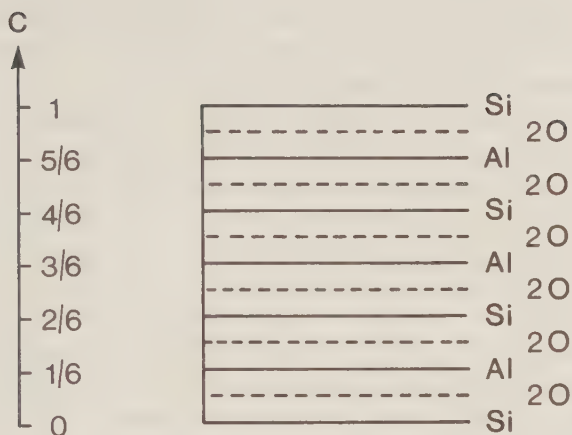


Abb. 06: Anordnung der Si - 20 - Al - 20 Schichten in der 2x2x2 Überstruktur von β -Eukryptit.

Atom	Pos.	x	y	z	B ($\text{\AA}^2$)	M
O(1)	12k	0.0866(4)	0.1987(5)	0.2424(3)	0.7(1)	1.0
O(2)	12k	0.6037(5)	0.7013(4)	0.2622(4)	0.7(1)	1.0
O(3)	12k	0.1051(5)	0.7076(5)	0.2626(4)	1.2(1)	1.0
O(4)	12k	0.5918(4)	0.2026(5)	0.2499(4)	0.8(1)	1.0
Li(1)	3b	0	0	0.5	1.6(6)	1.0
Li(2)	3c	0.5	0	0	1.5(7)	1.0
Li(3)	6f	0.5	0	0.324(3)	1.4(4)	1.0
Al(1)	6h	0.2511(4)	0	0.5	0.3(1)	1.0
Al(2)	6j	0.2512(2)	2x	0.5	0.4(1)	1.0
Si(1)	6g	0.2492(4)	0	0	0.3(1)	1.0
Si(2)	6i	0.2485(2)	2x	0	0.4(1)	1.0

Tab. 02: Strukturparameter der 2x2x2 Überstruktur von β -Eukryptit (TSCERRY, SCHULZ and LAVES, 1972).

1.2.2 Synthese

Grundlegend für jede Synthese ist die Kenntnis des entsprechenden Phasendiagramms. Im Folgenden sollen diese Diagramme kurz diskutiert werden.

1.2.2.1 Phasendiagramme

HATCH (1943) beschrieb als erster die Phasengleichgewichte im System $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

ROY, ROY and OSBORN (1950), und MURTHY and HUMMEL (1954) führten erweiterte Untersuchungen im binären Schnitt Eukryptit-Quarz des Dreistoffsystems $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ durch (Abb. 07 und Abb. 08).

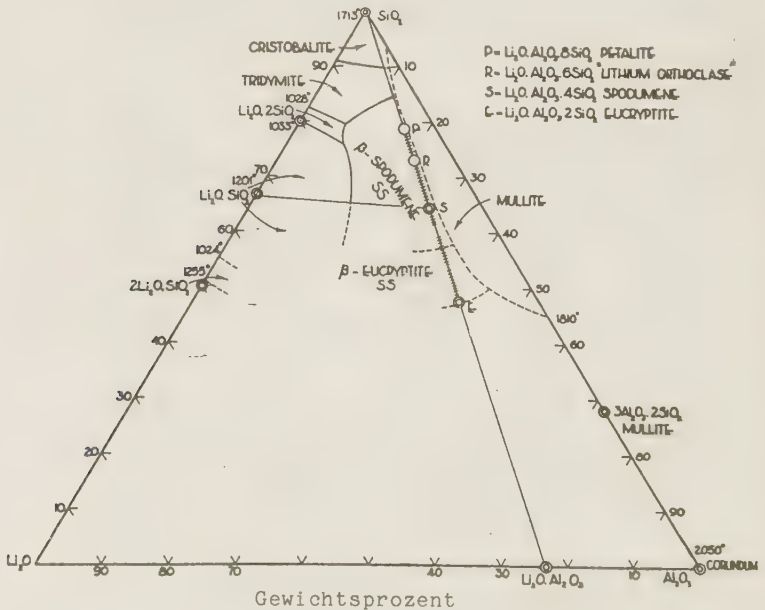


Abb. 07: Dreistoffsystem $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (ROY, ROY and OSBORN, 1950)

Bei den hydrothermal ausgeführten Versuchen konnte die Umwandlungstemperatur von α -Eukryptit in β -Eukryptit auf 972(10) °C festgelegt werden.

Der Kristallisation von stöchiometrischem β -Eukryptit aus der Schmelze geht eine primäre Ausscheidung von LiAl_5O_8 und dann LiAl_5O_8 mit β -Eukryptit-Mischkristallen voraus, wie das Phasendiagramm von ROY, ROY and OSBORN (1950) zeigt.

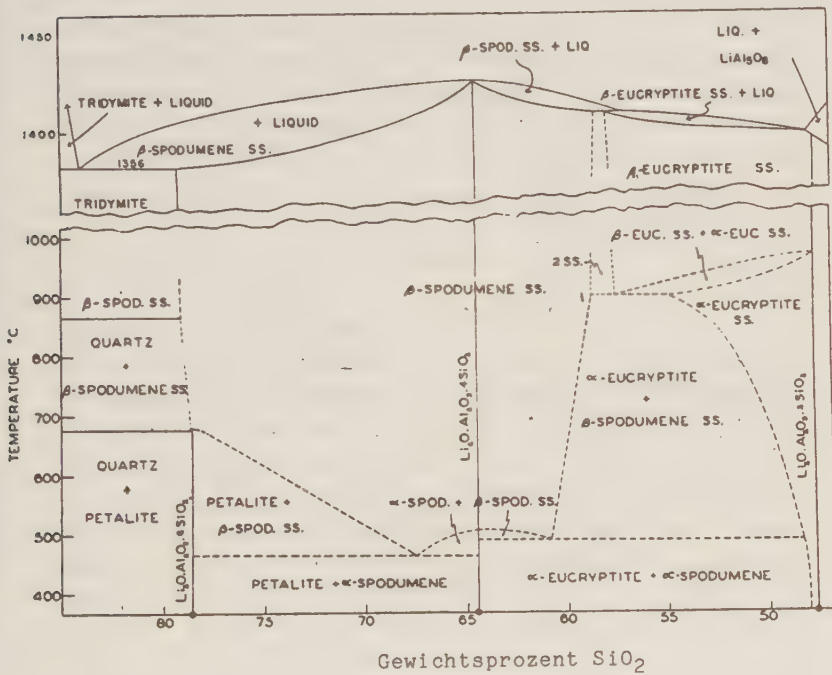


Abb. 08: Zweistoffsystem im binären Schnitt Eukryptit-Quarz. Der Hochtemperaturteil von HATCH (1943) wurde von ROY, ROY and OSBORN (1950) leicht modifiziert. Im unteren Teil des Diagramms sind die Phasenbeziehungen bei einem Druck von $0.71 \cdot 10^{-3}$ GPa angegeben (ROY, ROY and OSBORN, 1950).

1.2.2.2 Kristallzüchtung

WINKLER (1947) züchtete als erster β -Eukryptit-Einkristalle. Diese Kristalle wiesen eine Verdoppelung der c-Gitterkonstante gegenüber Hochquarz auf.

TSCHERRY und SCHMID (1971) und SCHÖNHERR und SCHEDLER (1977) beschreiben Kristallzüchtungsversuche nach der FLUX-Methode aus Schmelzlösungen von LiF und AlF_3 mit V_2O_3 als Mineralisator. Diese Kristalle zeigen neben den Überstrukturreflexen, die auf eine Verdoppelung der c-Gitterkonstante schließen lassen, auch Überstrukturreflexe, die eine Verdoppelung der a-Gitterkonstante beschreiben. Die Gitterkonstanten dieser Kristalle sind: $a=10.4948(9)$ Å, $c=11.189(1)$ Å. Eigene Kristalle wurden nach dem von SCHÖNHERR und SCHEDLER (1977) beschriebenen Verfahren aus Li_2CO_3 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ von Schönherr und Böhm hergestellt.

BUERGER (1954), BEHRUZI und HAHN (1967), BEHRUZI und HAHN (1977) und LENZ (1977) beschreiben eine Reihe weiterer Modifikationen des β -Eukryptits, die in Tab. 03 zusammengefaßt sind und deren Entstehung grundlegend von den Kristallisationsbedingungen abhängig ist.

R.G.	a	c	Literatur
P6 ₂ 22	a_q	c_q	BEHRUZI und HAHN (1971)
P6 ₂ 22	a_q	$2c_q$	WINKLER (1948); BEHRUZI und HAHN (1971)
P6 ₄ 22	$2a_q$	$2c_q$	TSCHERRY und LAVES (1970)
P6 ₂ 22	$5a_q$	$2c_q$	LENZ (1977)
P112	a_q	c_q	BEHRUZI und HAHN (1971)
P112	$2a_q$	$2c_q$	BUERGER (1948)
P1	a_q	c_q	BEHRUZI und HAHN (1971)
P1	a_q	$2c_q$	BEHRUZI und HAHN (1971)
P1	$2a_q$	$2c_q$	BEHRUZI und HAHN (1971)

Tab. 03: Gitterkonstanten beobachteter Modifikationen von β - LiAlSiO_4 bezogen auf die Gitterkonstanten (a_q, c_q) des Hochquarzes.

Bereits für die geordnete Modifikation, R.G. $P6_422$, $2a_q$, $2c_q$, schlägt GUTH (1979) eine Beschreibung der Struktur in der niedersymmetrischen R.G. $P112$ vor, wenn eine Verzwillingung vorausgesetzt wird.

Weitere Untersuchungen von BEHRUZI und HAHN (1971) zeigten den Zusammenhang zwischen Ordnungsgrad der Si-, Al- und Li-Atome und der Größe der c-Gitterkonstanten wiederum in Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen, die für die Struktur des β -Eukryptits von eminenter Wichtigkeit sind. Die c-Gitterkonstante steigt zwischen den Entglasungstemperaturen von 600 °C und 1050 °C von 11.06 Å auf 11.19 Å und fällt zur Schmelztemperatur bei 1410 °C leicht auf 11.17 Å ab. Die a-Gitterkonstante ändert sich nicht.

1.2.3 Physikalische Größen

1.2.3.1 Ionenleitfähigkeit

β -Eukryptit kann bei hohen Temperaturen nach v. ALPEN, SCHÖNHERR, SCHULZ and TALAT (1977) als eindimensionaler Superionenleiter bezeichnet werden, d.h. dieser Festkörper besitzt bei hohen Temperaturen (ca. 800 °C) eine Ionenleitfähigkeit von $10^{-1} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Ionenleitung geschieht durch Diffusion der Li-Ionen in den Strukturkanälen //c.

1.2.3.2 Temperaturverhalten

β -Eukryptit zeigt bei 482 °C eine Phasenumwandlung bezüglich der Li-Ionen-Verteilung (v. ALPEN, SCHULZ, TALAT und THIEMANN, 1977; GUTH, 1979).

Die Struktur der Hochtemperatur-Phase von β -Eukryptit

läßt eine Unterscheidung von Haupt- und Nebenchänen nicht mehr zu. Die Tetraederplätze T_2 (0,0,0; 0,0,1/3; 0,0,2/3) sind zu 68 % besetzt, die Tetraederplätze T_1 (0,0,1/6; 0,0,1/2; 0,0,5/6) sind zu 22 % besetzt, 10 % dieser Plätze sind leer (GUTH, 1979). Die Überstruktur ändert sich von 2x2x2 auf 1x1x2 (Abb. 09).

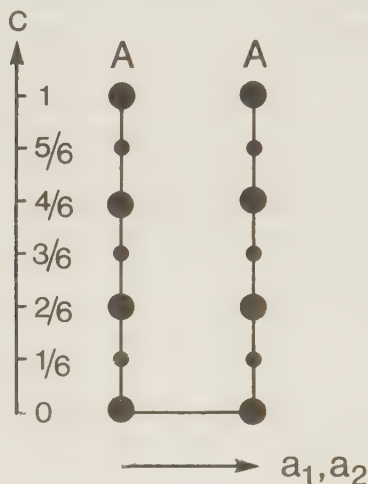


Abb. 09: Schematische Darstellung der Li-Ionen-Verteilung in der Hochtemperatur-Modifikation von β -Eukryptit (1x1x2 Überstruktur).

Nach SCHULZ (1974) nimmt bei höheren Temperaturen die Besetzung der freien Oktaeder- und Tetraederlücken in den Strukturkanälen des β -Eukryptits zu, wobei sich bei jeder Temperatur ein dynamisches Gleichgewicht in der Besetzung einstellt. Eine Aufweitung der a-Gitterkonstante und eine Kontraktion der c-Gitterkonstante resultiert. Dies kann aus geometrischen Überlegungen abgeleitet werden, aus denen bei Temperaturerhöhung eine weniger starke Verzerrung der Oktaederlücke resultiert. Demgegenüber sieht GUTH (1979) mit Hilfe von Neutronenbeugungsexperimenten keine Besetzung der Oktaederlücken mit zunehmender Temperatur.

Im detaillierten Strukturvergleich zeigten SCHULZ and TSCHERRY (1972) die strukturelle Verwandtschaft zwischen Tief- und Hochtemperatur-Form des β -Eukryptits und Tief- und Hochquarz auf.

1.2.3.3 Druckverhalten

Druckversuche an β -Eukryptit wurden von MOROSIN and PEERCY (1975) unternommen. Sie fanden eine Phasenumwandlung bei ungefähr 0.8 GPa und R.T. in eine bisher unbekannte Hochdruck-Phase I (**HI-Phase**).

Die von ihnen beobachteten Reflexgruppen sind im Vergleich zu denen der Normaldruck-Phase (**N-Phase**) in der folgenden Tab. 04 zusammengefaßt.

Reflex- gruppen	Normaldruck-Phase (N-Phase)	Hochdruck-Phase I (HI-Phase)
HSR	$h,k,l=2n$	$h,k=3n \quad l=2n$
CÜSR	$h,k=2n \quad l=2n+1$	$h,k=3n \quad l=2n$
AÜSR	h,k oder $h+k=2n+1$ $l=2n+1$	aufgespalten h,k oder $h+k=3n+1$ $l=2n+1$
WÜSR	h,k oder $h+k=2n+1$ $l=2n$	nicht vorhanden

Tab. 04: Beobachtete Reflexgruppen im Vergleich N-Phase, HI-Phase (MOROSIN and PEERCY, 1975).

HSR : Hauptstruktureflexe
CÜSR : c-Überstruktureflexe (Si/Al-Ordnung)
AÜSR : a-Überstruktureflexe (Li-Ordnung)
WÜSR : schwache Überstruktureflexe (Li-Ordnung)

Vermutlich werden die neu auftretenden a-Überstruktur-reflexe durch eine mehr symmetrische Li-Ionen-Verteilung mit einem neuen Hauptkanal/Nebenkanal-Verhältnis 1:2 (Normaldruck-Phase 1:3) erzeugt (MOROSIN and PEERCY, 1975).

MOROSIN and PEERCY (1975) schlagen folgende Verteilung der Li-Kanäle für die HI-Phase vor, Abb. 10.

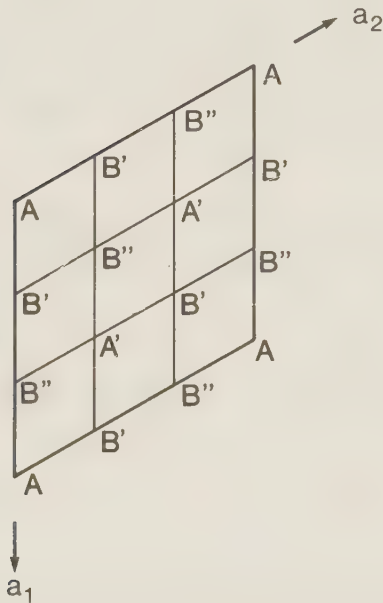


Abb. 10: Vorgeschlagene Anordnung der Li-Kanäle in der Hochdruck-Phase I (MOROSIN and PEERCY, 1975).

Die Positionen der besetzten Tetraederplätze (Symbolik) der Li-Ionen in den mit A', B', B'' bezeichneten Kanälen unterscheiden sich nur geringfügig in den Koordinaten von denen in den Kanälen des Typs A und B der geordneten Struktur. Das Besetzungsschema ist gleich, Abb. 11 und Abb. 12.

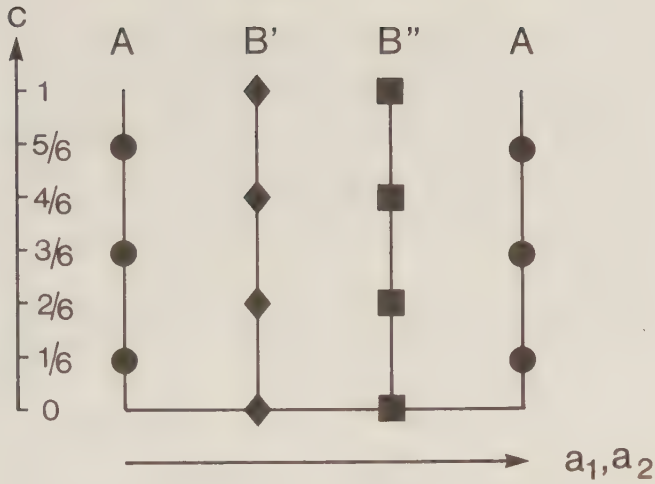


Abb. 11: Anordnung der Li-Ionen auf den Tetraederplätzen in den Li-Kanälen A, B', B'' der 3x3x2 Überstruktur der HI-Phase von β -Eukryptit (MOROSIN and PEERCY, 1975).

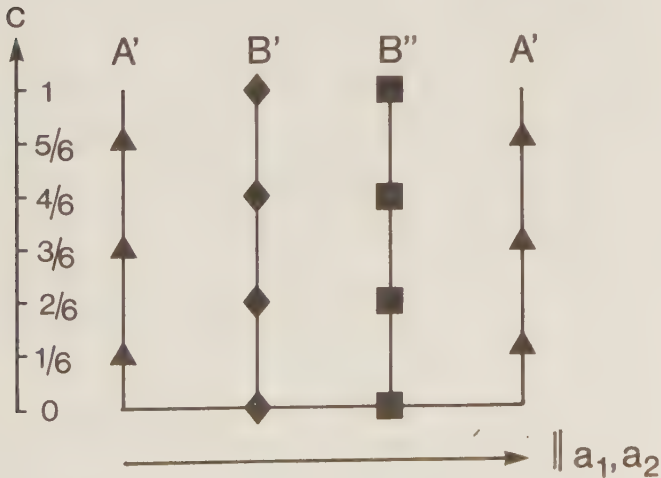


Abb. 12: Anordnung der Li-Ionen auf den Tetraederplätzen in den Li-Kanälen A', B', B'' der 3x3x2 Überstruktur der HI-Phase von β -Eukryptit (MOROSIN and PEERCY, 1975). Schnitt in $a_1=1/3$, $a_2=2/3$.

Bei höheren Drücken als 0.8 GPa wird eine weitere Umwandlung beobachtet. Diese Hochdruck-Phase II (**HII-Phase**) bleibt beim Abschrecken nicht stabil sondern geht wieder in die HI-Phase über und wandelt nach mehreren Tagen, wie Ramanspektroskopische Messungen zeigten, in die Normaldruck-Phase um. Ein Transformationsdruck wird für die Umwandlung HI-Phase in die HII-Phase nicht angegeben.

Es wurden von MOROSIN and PEERCY (1975) keine röntgenspektroskopischen Messungen in situ unternommen.

1.3 P-T-DIAGRAMM VON EUKRYPTIT

ISAACS and ROY (1958) führten erste Untersuchungen zum P-T-Diagramm des Eukryptits durch. Durch hydrothermale, im thermodynamischen Gleichgewicht ausgeführte Experimente fanden sie eine Umwandlungstemperatur bei Normaldruck von der α -Phase in die β -Phase von 848(5) °C. Damit ist die Umwandlungstemperatur 124 °C geringer, als die von ROY, ROY und OSBORN (1950) bestimmte. Die Steigung der Phasengrenze beträgt 43 °C / 0.1 GPa. Diese Ergebnisse wurden in Abb. 13 nach SKOKAN, NEUHAUS und MEYER (1983) berücksichtigt. Sie untersuchten das P-T-Diagramm von Eukryptit ausgehend von α -Eukryptit im Hochdruck-Hochtemperatur Bereich bis 5 GPa und 1200 °C. Unterhalb von 600 °C beobachtete man erhebliche reaktionskinetische Hemmungen, sodaß Experimente im thermodynamischen Gleichgewicht nicht mehr ausgeführt werden konnten. Das Phasendiagramm in Abb. 13 wurde durch hypothetische Überlegungen unter Berücksichtigung der Literaturdaten von SKOKAN, NEUHAUS und MEYER (1983) um die Phasenfelder IVa bis VII erweitert.

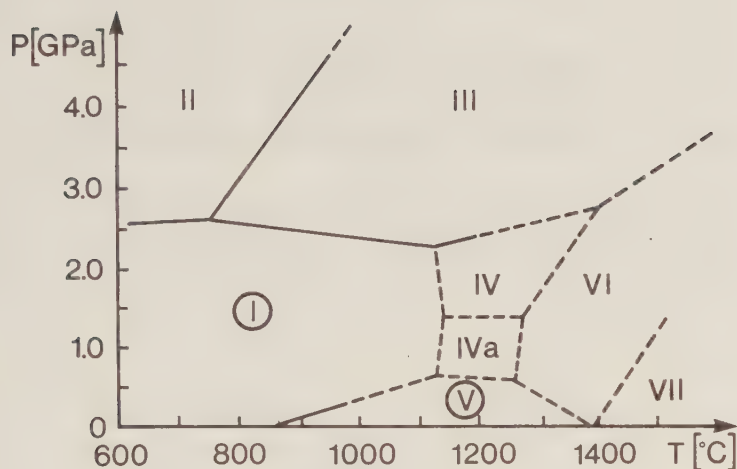


Abb. 13: Hypothetisches, erweitertes P-T-Diagramm von Eukryptit (SKOKAN, NEUHAUS und MEYER, 1983).

I	$\alpha\text{-LiAlSiO}_4$
II	$\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6 + \alpha\text{-LiAlO}_2$
III	$\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6 + \text{LiAl}_5\text{O}_8 + \text{Schmelze}$
IV	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (Hochquarzttyp-Mischkristalle) + $\text{LiAl}_5\text{O}_8 + \text{Schmelze}$
IVa	$\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ (Keatitstruktur) + $\text{LiAl}_5\text{O}_8 + \text{Schmelze}$
V	$\beta\text{-LiAlSiO}_4$
VI	$\text{LiAl}_5\text{O}_8 + \text{Schmelze}$
VII	Schmelze

β -Eukryptit ist demnach bei Normaldruck und R.T. eine metastabile Phase. Bei allen Untersuchungen an β -Eukryptit unter Druck ist zu bedenken, daß Untersuchungen unter Druck am β -Eukryptit nicht im thermodynamischen Gleichgewicht ausgeführt werden.

IV. BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTELLEN UND ANALYTISCHEN METHODEN

1. EXPERIMENTELLE METHODEN

1.1 DRUCKZELLE FÜR EINKRISTALL-UNTERSUCHUNGEN

Als Hochdruckzelle für Einkristalluntersuchungen wurde eine von MERRILL and BASSETT (1974) entwickelte und von AHSBAHS (1984) modifizierte Druckzelle benutzt (Abb. 14).

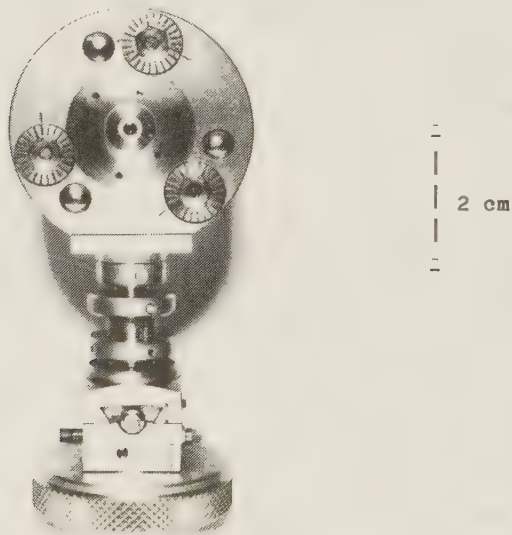


Abb. 14: Hochdruckzelle für Einkristalluntersuchungen
(Ansicht der Vorderseite).

Es bietet sich gerade in der Aufbauphase einer Hochdruck-Arbeitsgruppe an, diese Druckzelle einzusetzen, da die Zelle schnell zu bauen und relativ einfach zu handhaben ist. Die Absorptionsverhältnisse der Druckzelle sind gut zu überschauen und eine Absorptionskorrektur für den primären und den sekundären Röntgenstrahl ist analytisch einfach zu beschreiben. Für höhersymmetrische Kristallproben ist der zugängliche reziproke Raum bei der Wahl einer geeigneten Schnittlage des Proben-Einkristalls völlig ausreichend, d.h. die durch die Druckzelle auftretenden Abschattungen im reziproken Gitter sind akzeptabel. Ein weiterer Vorteil ist der geringe Untergrund, den dieser Druckzelltyp verursacht. Besonders bei der Vermessung schwacher Überstrukturreflexe macht sich ein relativ geringer Untergrund in einem günstigeren Peak/Untergrund-Verhältnis bemerkbar.

Diese Druckzelle wurde in einigen Details abgeändert und ergänzt, z.B. durch die Konstruktion eines Halters für die Dichtung und den Einbau von Druckfedern zur Optimierung der Justierung der Zelle anhand der Newtonschen Interferenzfarben, da eine exaktere Justierung höhere Drücke garantiert.

Die so veränderte Druckzelle wurde in Zusammenarbeit mit der Werkstatt des Instituts gebaut.

1.1.1 Beugungsgeometrie

In Abb. 15 sind die Beugungsbedingungen für einen in der Druckzelle befindlichen Kristall an einem Beispiel erläutert (MERRILL and BASSETT, 1974). Sie leiteten das Grenzvolumen des reziproken Raumes, das für Messungen an Einkristallen in der Druckzelle zur Verfügung steht, in Abhängigkeit von der Orientierung des reziproken Gittervektors r_1 ab.

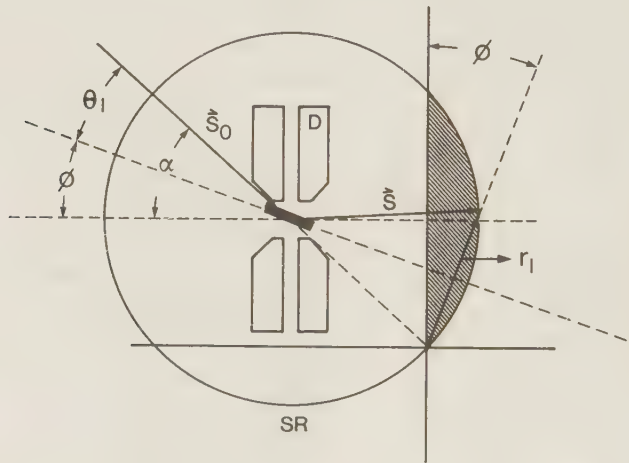


Abb. 15: Graphische Darstellung der Beugungsbedingungen in der Druckzelle am Beispiel einer Geometrie, die einem Grenzfall nahe kommt (MERRILL and BASSETT, 1974).

S_0 : primärer Röntgenstrahl

S : sekundärer Röntgenstrahl

θ_1 : Braggscher Interferenzwinkel

ϕ : Winkel zwischen beugender Netzebene und Druckzell-Achse

α : $\theta_1 + \phi$ = halber Öffnungswinkel der Druckzelle

r_1 : reziproker Gittervektor

SR: Ewaldkugel

D: Druckzelle (Stahlmatrix)

Die folgende Formel (F1) wurde von MERRILL and BASSETT (1974) abgeleitet. Sie beschreibt den relativen Anteil des für Messungen in der Druckzelle zugänglichen reziproken Raumes, in Abhängigkeit vom maximalen Braggwinkel θ und dem halben Öffnungswinkel α der Druckzelle.

$$V_r = \frac{3}{4} \left[\sin(\alpha - \theta) + \frac{\sin \alpha}{2 \sin^3 \theta} (\theta - \sin \theta \cdot \cos \theta) \right] \quad (F1)$$

mit ($0 \leq \theta \leq \alpha$).

Mit der in dieser Arbeit verwendeten Druckzelle kann ca. 40 % des reziproken Raumes vermessen werden, wenn man einen halben Öffnungswinkel α von 45° und ein θ von maximal 30° berücksichtigt.

1.1.2 Aufbau der Druckzelle

In den Abb. 16 und Abb. 17 ist der schematische Aufbau der Hochdruckzelle dargestellt.

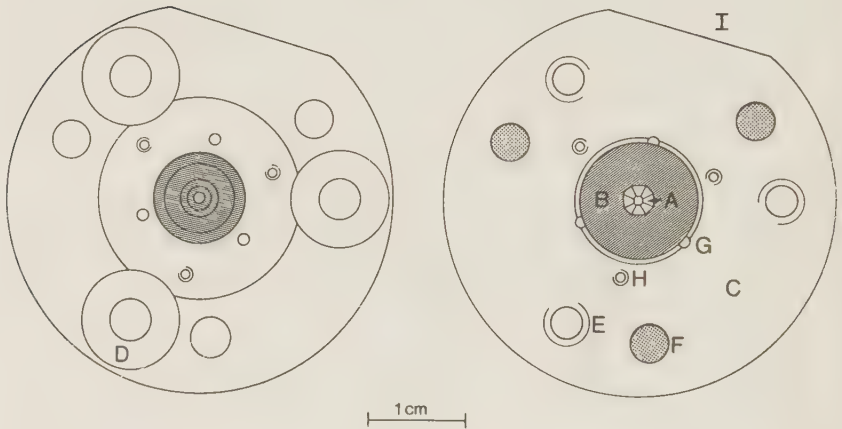


Abb. 16: Vorderseite (links) und Aufsicht auf den inneren Teil (rechts) der verwendeten Hochdruckzelle (schematisch).

- A: Diamant-Einkristall
- B: Berylliumdrehteile
- C: Stahlmatrix
- D: Öffnungen mit Auflagen für Tellerfedern zur Aufnahme von Innensechskantschrauben
- E: Gewinde für Innensechskantschrauben
- F: Führungsstifte
- G: Justieröffnungen
- H: Gewinde für Klemmlaschen
- I: Abflachung für die Halterung zur Befestigung der Druckzelle auf einem Goniometerkopf.

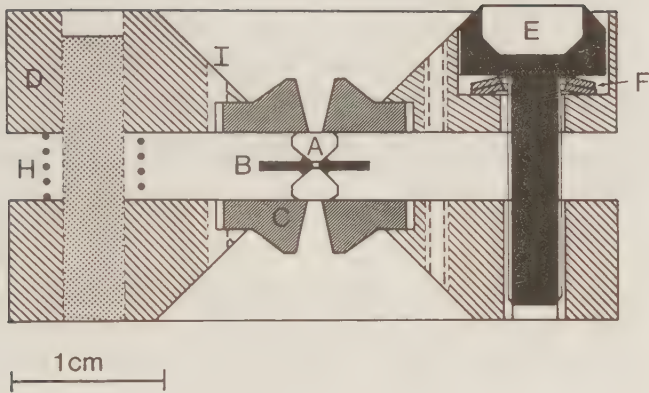


Abb. 17: Schematischer Schnitt durch die Hochdruckzelle

- A: Diamant-Einkristalle
- B: Stahldichtung
- C: Berylliumdrehteile
- D: Stahlmatrix
- E: Innensechskantschrauben
- F: Tellerfedern
- G: Führungsstift
- H: Druckfeder
- I: Justieröffnungen

1.1.3 Zusammenbau und Justierung

Die verwendeten Diamanten besitzen einen Druckflächendurchmesser von 0.6 mm, sowie einen Standardschliff mit acht Facetten. Sie wurden mit einem handelsüblichen Zweikomponentenkleber (UHU Endfest 300) mit Hilfe einer speziell entwickelten Zentriereinrichtung unter Druck auf die Berylliumdrehteile aufgeklebt.

Die Berylliumdrehteile zusammen mit den aufgeklebten Diamanten können mittels einer Klemmvorrichtung in den Druckplatten (Stahlmatrizen) zentriert und arretiert werden.

Die Justierung der Diamanten erfolgt durch Beobachtung der Newtonschen Interferenzfarben, die als Streifenmuster immer dann auftreten, wenn die Diamantdruckflächen nicht parallel zueinander ausgerichtet sind. Es wird solange mit Hilfe der Innensechskantschrauben die Nullstellung der beiden Druckplatten korrigiert, bis nur noch eine Interferenzfarbe niedriger Ordnung zwischen den beiden Druckflächen zu beobachten ist, d.h. die Diamantdruckflächen parallel zueinander ausgerichtet sind.

1.1.4 Geometrie des Probenraumes

In Abb. 18 ist die Geometrie des Probenraumes mit den beiden gegenüberliegenden Diamantdruckflächen und der Stahldichtung dargestellt. Im Probenraum sind der Proben-Einkristall und der Rubin-Einkristall im richtigen Größenverhältnis eingezeichnet und angeordnet. Der Rubin-Einkristall wird zur Druckmessung benötigt.

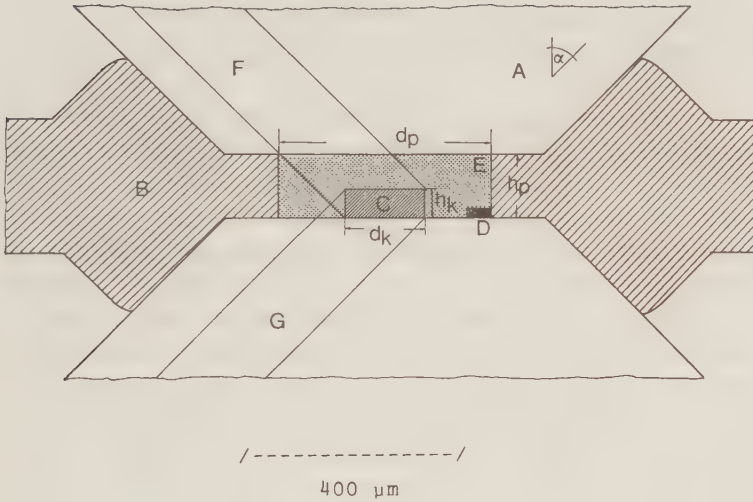


Abb. 18: Geometrie des Probenraumes

A: Diamant-Einkristalle	d_k : Durchmesser der
B: Stahldichtung	Proben-Einkristalls
C: Proben-Einkristall	h_k : Höhe des Proben-
D: Rubin-Einkristall	Einkristalls
E: Druckübertragungsmedium	d_p : Durchmesser des Proben-
F: primärer Röntgenstrahl	raumes
G: sekundärer Röntgenstrahl	h_p : Höhe des Probenraumes
	α : halber Öffnungswinkel
	der Druckzelle (45°)

Die Wahl von Durchmesser und Höhe des Probenraumes hängt primär ab vom:

1. Streuvermögen der einkristallinen Probe
2. angestrebten Druckbereich für das Experiment
3. Öffnungswinkel der Druckzelle.

Die drei Parameter sind streng miteinander korreliert. Enthält der Einkristall nur schwach streuende Elemente, so ist es notwendig eine große Probe zu verwenden, um möglichst viel Intensität gebeugter Strahlung zu messen. Die Kristallgröße wird durch die maximale Probenraumgröße vorgegeben, mit der der angestrebte Druck erreicht werden kann. Die Beziehung zwischen Kristallgröße und Druckbereich bei vorgegebener Größe der Diamantdruckflächen ist entgegengesetzt proportional. Desweiteren hängt die Höhe des Probenraumes von dem erreichbaren Druck ab, da sich die Höhe mit zunehmendem Druck reduziert. Die Probendicke gibt hier die minimale Endhöhe der Dichtung vor und damit auch den maximalen Druck. Durchmesser und Höhe des Probenraumes müssen aufeinander so abgestimmt werden, daß keine Abschattungseffekte der einfallenden, wie der gebeugten Strahlung auftreten kann.

Um einige der Parameter abschätzen zu können wurde nach einigen Vorversuchen folgende Formel (F2) entwickelt, deren Parameter durch Abb. 18 erläutert werden.

$$d_k = d_p - \frac{2 h_p}{\tan (90 - \alpha)} \quad (F2)$$

d_p und h_p sind die entsprechenden Parameter vor Versuchsbeginn.

1.1.4.1 Präparation des Probenraumes

Die Präparation des Probenraumes erfolgte folgendermaßen:

1. Die Dichtung, die nach eigenen Vorversuchen für Drücke bis ca. 8 GPa geeignet ist, besteht i.a. aus einer Ni-Cr-Legierung (INCONEL 718). Sie wird auf die gewünschte Dicke vorgepreßt. Somit ist die Höhe des Probenraumes gegeben.

2. Mit Hilfe der Funkenerosionsanlage (Abb. 19), die am MPI für Festkörperforschung in Stuttgart gebaut wurde, konnte ein Loch mit definiertem Durchmesser zentriert in den Diamanteindruck eingebracht werden. Dies bestimmte den Durchmesser des Probenraumes.

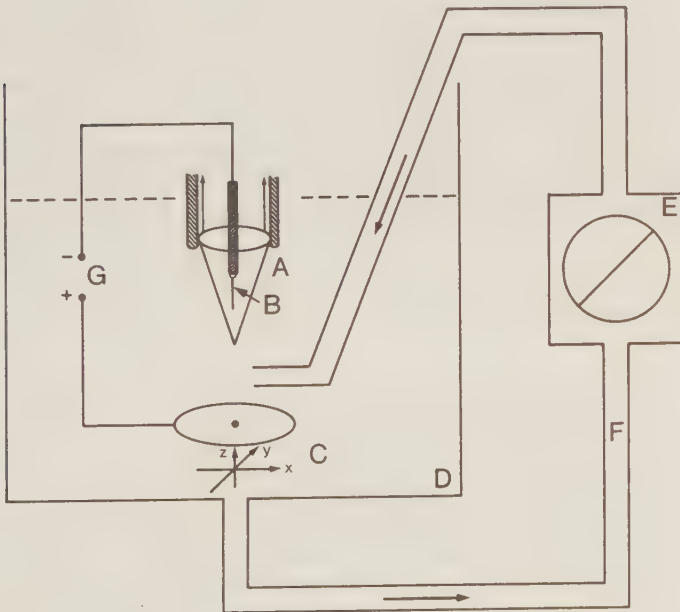


Abb. 19: Schem. Darstellung der Funkenerosionsanlage

- A: Mikroskop mit angedeutetem Fokus
- B: Elektrode (Bohrer)
- C: Probenhalter mit xyz-Verstellung
- D: Gefäß für Dielektrikum
- E: Pumpe
- F: Kreislauf des Dielektrikums
- G: Gleichspannungsversorgung 220 V

Sie besteht aus einem Mikroskop mit Meßokular und fest angebrachter Elektrode und einem Probenhalter mit xyz-Verstellung, in den die Dichtung eingespannt wird. Dieser Probenhalter befindet sich in einem Gefäß, das ein Dielektrikum (IME 51 der Firma HELD) aufnehmen kann. Zwischen Elektrode und Probe liegt eine Gleichspannung von 220 V an, die das Material durch Funkenerosion aus der Dichtung herauslöst. Das Dielektrikum wird über ein Vorratsgefäß und einen Pumpenkreislauf während der Erosion umgewälzt. Die Probe wird so während der Funkenerosion ständig gespült. Verschieden große Löcher (180 μm bis 400 μm) lassen sich durch das Einsetzen verschieden dicker Cu-Elektroden präparieren. Die Elektroden werden aus handelsüblichem Cu-Draht gewonnen, der an beiden Enden eingespannt und bis zum Zerreißen gezogen wird. Hierdurch erhält man eine parabolisch ausgebildete Spitze, mit der präzise Löcher gebohrt werden können. Vor jeder endgültigen Präparation ist eine Testbohrung am Rande der Dichtungsplatte durchzuführen.

1.1.5 Präparation der Druckzelle

Alle Präparationsarbeiten erfolgen unter einem Binokular mit 10 bis 80-facher Vergrößerung. Als erster Schritt der Druckzellpräparation wird der untere Diamant mit einem dünnen Film von Siliconfett versehen, um damit den Proben-Einkristall und den Rubin-Einkristall festzukleben. Die vorgedrückte und gebohrte Dichtung wird in die Halterung gelegt und deckt den Diamanten bis auf den

Probenraum vollständig ab. Der präparierte Rubin-Einkristall wird in den Probenraum eingebracht und in die Nähe der Probenraumwand plaziert. Anschließend wird der zu untersuchende Einkristall mitten in die Öffnung der Stahldichtung gelegt. Den Probenraum füllt man unter Zuhilfenahme einer Tuberkulinspritze mit einer Mischung von Methanol/ Äthanol (4:1) als Druckübertragungsmedium. Diese Mischung garantiert hydrostatische Bedingungen bis ca. 10.4 GPa (PIERMARINI, BLOCK and BARNETT, 1973). Es ist hierbei darauf zu achten, daß sich keine Blasen im Probenraum bilden. Beim Schließen der Zelle mit dem oberen Diamanten, d.h. der oberen Druckzelloberhälfte, würde es im Probenraum durch die große Kompressibilität der Luft relativ spät erst zu einer Druckerhöhung kommen. Der Anfangsdruck sollte aus technischen Gründen mindestens 0.2 GPa betragen. Hiermit ist gewährleistet, daß das Alkoholgemisch nicht aus dem Probenraum entweicht. Eine weitere Folge von Luftblasen im Probenraum wäre, daß durch das Fließen der Dichtung der Probenraumdurchmesser kleiner würde und es zu Abschattungen des streuenden Kristallvolumens käme. Die so präparierte und betriebsbereite Zelle kann nun auf einem handelsüblichen Goniometerkopf, der eine xyz-Verstellung für Untersuchungen am automatischen Einkristalldiffraktometer CAD4 enthalten muß, mit Hilfe eines Adapters montiert werden.

1.1.6 Druckerzeugung

Der Druck, der auf die Probe wirkt, wird erzeugt durch zyklisches Anziehen der drei Innensechskantschrauben, die auf eine variable Anordnung von Tellerfedern wirken. Die Tellerfedern werden elastisch verformt und geben ihre Energie weiter durch die Verformung der Dichtung (Reduzierung der Höhe h_p). Dadurch wird das mit einem flüssigen Druckübertragungsmedium gefüllte Probenraumvolumen reduziert. Die Flüssigkeit überträgt somit den Druck hydrostatisch auf die Probe, siehe Abb. 17.

1.2

DRUCKZELLE FÜR PULVER-UNTERSUCHUNGEN

Die in Abb. 20 schematisch dargestellte Druckzelle wurde von Dr. habil. K. Syassen konstruiert. Sie wurde am MPI für Festkörperforschung in Stuttgart für winkeldispersive Untersuchungen benutzt. Vorversuche mit Druckzellen vom Typ MERRILL-BASSETT zeigten eine wesentlich schlechtere Auflösung im Pulverdiagramm, was durch geringere Zählraten auf Grund eines kleineren Probenvolumens und höherer Absorption verursacht wurde.

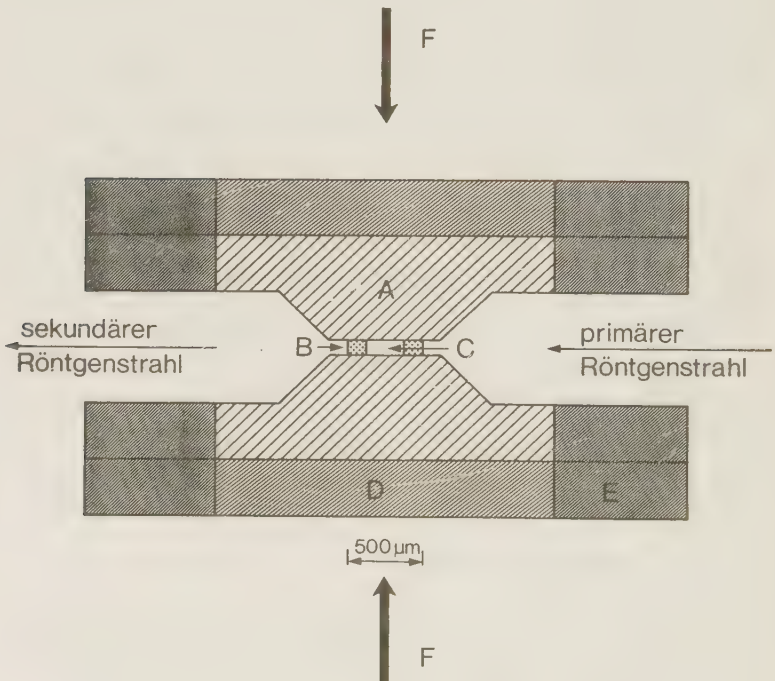


Abb. 20: Schematische Darstellung der Druckzelle für Pulver-Untersuchungen

- | | |
|----------------------|----------------------|
| A: Sinterdiamanten | D: Hartmetallplatten |
| B: Berylliumdichtung | E: Stahlmatrix |
| C: Probenraum | F: Wirkende Kraft |

Der Nachteil der verwendeten Geometrie besteht darin, daß die Probe während des Experiments nicht sichtbar ist, und eine Druckbestimmung nur über einen in das Experiment eingebauten Drucknehmer relativ ungenau (± 0.3 GPa) zu bestimmen ist.

1.3 AUFBAU DES DRUCKMESSPLATZES

1.3.1 Funktion

Zur Druckmessung wurde gemeinsam mit SOWA (1984) ein Druckmeßplatz nach dem Prinzip von KING and PREWITT (1980) errichtet. Die Druckmessung erfolgt folgendermaßen:

Unter Druck ändert sich die Wellenlänge einer LASER-induzierten Fluoreszenzstrahlung (R_1 -, R_2 -Linien) des Rubins in bekannter Weise (FORMAN, PIERMARINI, BASSETT and BLOCK, 1972; BARNETT, BLOCK and PIERMARINI, 1973).

Spektroskopisch läßt sich aus der Wellenlängenverschiebung der R_1 -, R_2 -Fluoreszenzlinien des Rubins der Druck auf die Probe bestimmen.

$$R_1 (P=10^{-4} \text{ GPa}) = 692.8 \text{ nm}$$

$$R_2 (P=10^{-4} \text{ GPa}) = 694.2 \text{ nm}$$

Die Beziehung zwischen Wellenlängenverschiebung und Druckänderung ist bis fast in den 100 GPa-Bereich linear. MAO and BELL (1978) fanden für Drücke bis ca. 30 GPa eine lineare Verschiebung von $0.365 \text{ nm GPa}^{-1}$.

Für höhere Drücke stellten sie folgende Beziehung auf:

$$P \text{ (GPa)} = 0.3803 [(\Delta\lambda/694.2+1)^5-1] \quad (F3)$$

$\Delta\lambda$ = Wellenlängenverschiebung in nm
gegenüber Normaldruck

1.3.2 Optischer Aufbau

Der schematische Aufbau des Druckmeßplatzes ist in der Abb. 21 zu sehen.

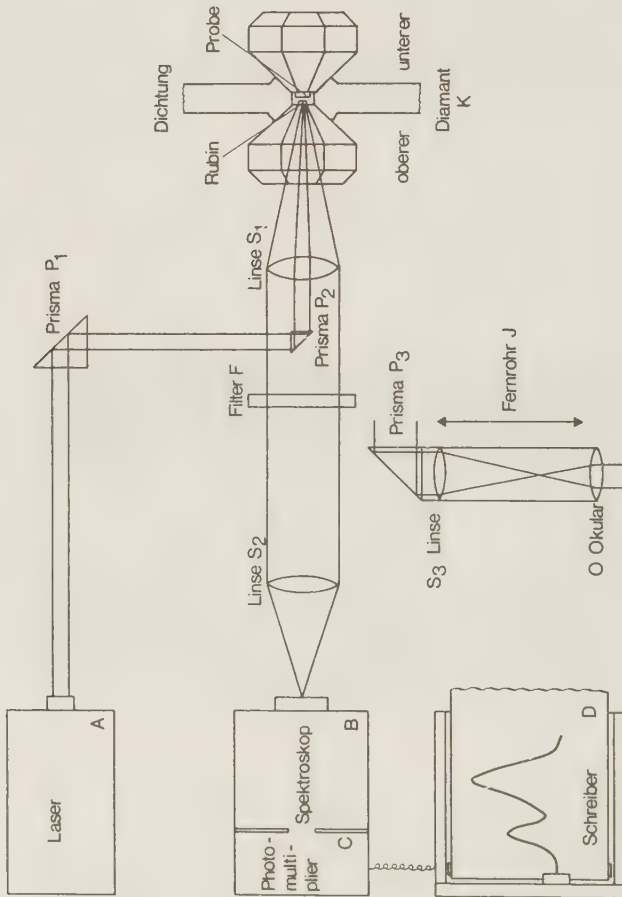


Abb. 21: Druckmeßplatz

A : Argon-Ionen LASER Modell 65-.05 der Firma LEXEL
mit einer maximalen Leistung von 50 mW
B : Spektroskop Mono Spec 27 der Firma JARRELL ASH,
1200 g/mm und 50 μ m Spalt.
C : Photovervielfacher XP 2203B der Firma VALVO
D : Y-Koordinatenschreiber PM 8252 A2 der Firma PHILIPS

P₁: Prisma 16x16 mm
P₂: Prisma 5x 5 mm
S₁: Sammellinse 3.0 / 80 mm
S₂: Sammellinse 3.3 /100 mm
F : Filter 580 nm

K : Druckzelle

J : Fernrohr
P₃: Prisma 20x20 mm
S₃: Sammellinse 4.67/100 mm
O : Okular 15x

S₁, S₂, P₂, F, K sind auf einer optischen Bank angeordnet. Das optische Zubehör wurde von der Firma SPINDLER & HOYER bezogen.

Der LASERstrahl wird über zwei 90° Prismen in die Druckzelle auf den Rubin-Einkristall fokussiert. Die rote Fluoreszenzstrahlung des Rubins wird über das Linsensystem S₁ und S₂ auf den Eintrittsspalt des Spektrometers fokussiert, über ein Gitter zerlegt und mit einem Photovervielfacher verstärkt auf den y-Koordinatenschreiber gegeben. Der LASERstrahl wird über den Filter F aus dem optischen System herausgenommen.

1.3.2.1 Druckeichung und Druckmessung

Vor jeder Druckbestimmung wird ein Normaldruck-Spektrum aufgenommen. Dieses Spektrum ist mit dem zu vergleichen, das unter Druck erzeugt wird. Dies geschieht durch Ausmessen der Wellenlängenverschiebung $\Delta\lambda$, die auf dem Papier als x-Koordinatenverschiebung sichtbar ist. Um eine strenge Korrelation herzustellen zwischen der Wellenlängenverschiebung $\Delta\lambda$ und der Verschiebung des Spektrums um Δx auf dem Papier, wurde eine Lichtschranke in das Motorgehäuse implementiert. Die Lichtschranke wirkt zusammen mit einer 25 mal geschlitzten Scheibe, die fest mit der Antriebsachse verbunden ist, vom Motor angetrieben wird und das Gitter dreht, folgendermaßen: Die Lichtschranke gibt immer dann einen Impuls an den Schreiber ab, sobald einer der 25 Schlitze an ihr vorbeigedreht wird, d.h. Licht auf den Empfänger der Lichtschranke fällt. Einer Umdrehung der Antriebsachse des Spektrometers entsprechen 25 nm. Die Geschwindigkeit beträgt eine Umdrehung pro fünf Minuten. Die Lichtschranke gibt jedes Nanometer einen Impuls an den Schreiber weiter, sodaß der Schreiber eine Marke auf dem Papier erzeugt, die einer definierten Wellenlänge zugeordnet werden kann. Es ist damit eine feste Beziehung zwischen $\Delta\lambda$ und Δx gegeben. Der Fehler in der Druckbestimmung liegt für alle Messungen bei 0.07 GPa.

2. ANALYTISCHE METHODEN

2.1 OPTISCHE UNTERSUCHUNGEN

In der in dieser Arbeit verwendeten Druckzelle kann die Probe hervorragend während des Druckversuches beobachtet werden, da im Durchlicht experimentiert wird. Hierfür kam ein Binokular der Firma OLYMPUS Typ VMZ zur Anwendung, das mit Vergrößerungen zwischen 10 und 80 fach verwendet wurde.

2.2 RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

2.2.1 Präzessionsaufnahmen unter Druck

Die Druckzelle vom Typ MERRILL-BASSETT ist gut geeignet für die Anfertigung von Präzessionsaufnahmen unter Druck mit Hilfe von Mo-Röntgenstrahlung.

Diese Filmaufnahmen sind wichtig um eine Übersicht über strukturelle Veränderungen des Kristalls unter Druck zu erhalten.

Hierfür wird die Druckzelle auf einen handelsüblichen Goniometerkopf, der zur Justierung des Kristalls Wiegeschlitten besitzen sollte, mittels eines Adapters befestigt. Die Position des Beobachtungsfernrohrs an der Präzessionskamera mußte so verändert werden, daß der Kristall im Durchlicht zu beobachten war und zentriert werden konnte. Die Konstruktion eines geeigneten Primärstrahlfängers war ebenfalls notwendig.

2.2.2 Einkristalluntersuchungen unter Druck am CAD4

Für Einkristalluntersuchungen unter hydrostatischem Druck wurde ein handelsübliches automatisches Einkristalldiffraktometer der Firma ENRAF-NONIUS (CAD4) benutzt. Dieses Gerät besitzt eine Kappa-Geometrie, die durch Abb. 22 kurz erläutert wird.

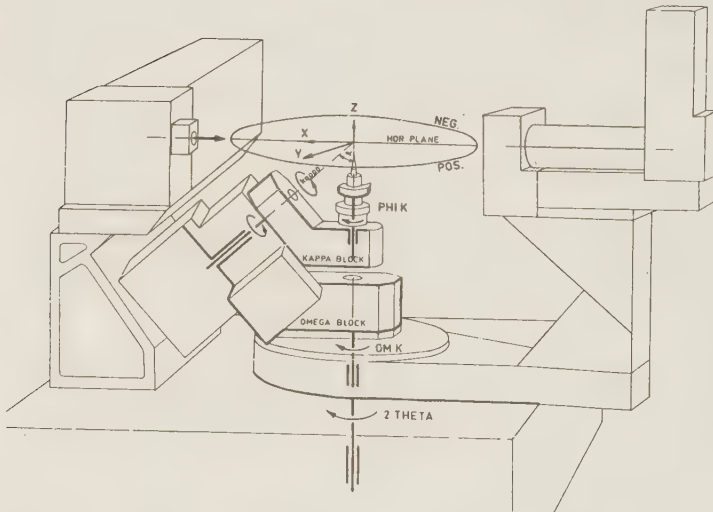


Abb. 22: Kappa-Geometrie des CAD4 von ENRAF-NONIUS

Es besitzt den Vorteil, daß es in z-Richtung für apparative Ergänzungen, wie Hoch- oder Tieftemperaturexperimente, sowie für Versuche mit verschiedenen Druckzelltypen genügend Freiraum gewährleistet.

Zur Betreibung des CAD4 wurde uns von der Firma ENRAF-NONIUS Software zur Verfügung gestellt, die die Geometrie einer Druckzelle vom Typ MERRILL-BASSETT in der Meßroutine berücksichtigt, d.h. abgeschattete Bereiche werden nicht angefahren. Zudem ist es möglich, die Ab-

sorptionscharakteristik für beide Druckzellohälften separat experimentell zu bestimmen.

Eine Justierprozedur zur Zentrierung des Proben-Einkristalls in der Druckzelle auf das Zentrum des Goniometers ist ebenfalls hilfreich. Diese Prozedur wurde von KING and FINGER (1979) beschrieben.

2.2.3 Winkeldispersive Untersuchungen an Pulverproben

Winkeldispersive Untersuchungen wurden am MPI für Festkörperforschung in Stuttgart in Zusammenarbeit mit Dr. habil. K. Syassen durchgeführt.

Die Druckzelle wurde auf einem Zweikreis-Goniometer montiert. Als Strahlungsquelle diente eine 2 kW Mo-Röntgenröhre. Die gebeugte Strahlung wurde mit Hilfe eines Szintillationszählrohrs erfasst.

2.3 STATISTISCHE METHODEN

Als statistische Methode zur Überprüfung der Symmetrie der gemessenen Datensätze kam der CHI-Quadrat-Test zum Einsatz, wie er von SCHULZ und BAERLOCHER (1972) beschrieben wird (SCHULZ and HUBER, 1971; SCHULZ, 1971). Hierfür war es notwendig Software zu erstellen, da ein geeignetes Programmpaket nicht existierte.

Der CHI-Quadrat-Test prüft, ob die gemessenen Abweichungen symmetrisch äquivalenter Reflexe vom Mittelwert im Vergleich zu den aus der Zählstatistik gewonnenen Ergebnissen einer Normalverteilung entsprechen. Ist dies der Fall, so ist der Q-Wert idealerweise gleich eins. Maximale Abweichungen von diesem Wert berechnen sich aus der Zählstatistik und erlauben Schwankungen von $Q \pm 3\sigma(Q)$. Liegt der Q-Wert innerhalb der $3\sigma(Q)$ -Grenzen,

so kann davon ausgegangen werden, daß die Intensitätsverteilung des geprüften Datensatzes die vorgegebene Symmetrie besitzt. Liegt der Q-Wert in der Nähe der o.g. Grenzen, so können u.U. systematische Fehler durch das Absorptionsverhalten des Proben-Einkristalls zu diesem Wert geführt haben. Sind die Abweichungen groß, so entspricht die Intensitätsverteilung nicht der vorgegebenen Symmetrie.

Die Beschreibung der mathematischen Zusammenhänge wird durch folgende Formeln wiedergegeben:

$$\lambda_m^2(S) = \frac{\sum_{n=1}^{k_m} (\bar{I}_m - I_{mn})^2}{\sigma^2(I_{mn})} \quad (F4)$$

$$\lambda^2(P) = \sum_{m=1}^P \lambda_m^2(S) \quad (F5)$$

$$Q = \frac{\lambda^2(P)}{G} \quad (F6)$$

$$\sigma Q = (2/G)^{1/2} \quad (F7)$$

$$G = \sum_{m=1}^P (k_m - 1) \quad (F8)$$

$$R_i^G = \frac{\sum_{m=1}^p (k_m \cdot \sum_{n=1}^{k_m} (w_{mn} \cdot (\bar{I}_m - I_{mn})^2))}{\sum_{m=1}^p ((k_m - 1) \cdot \sum_{n=1}^{k_m} (w_{mn} \cdot I_{mn}^2))} \quad (F9)$$

$$w_{mn} = 1/(\sigma^2(I_{mn})) \quad (F10)$$

I_{mn} : Intensität des n-ten Reflexes von k_m symmetrisch äquivalenten Reflexen des m-ten Satzes von p gemittelten Reflexen.

$\bar{I}_m$: gemittelte Intensität aus k_m symmetrisch äquivalenten Reflexen des m-ten Satzes von p gemittelten Reflexen.

k_m : Anzahl der symmetrisch äquivalenten Reflexe

p : Anzahl der gemittelten Reflexe.

m : m-ter Satz von p gemittelten Reflexen

G : Anzahl der Freiheitsgrade.

Q : Gütefaktor, idealerweise gleich eins.

$\sigma(Q)$: Fehler aufgrund der Zählstatistik.

R_i^G : Gewichteter interner R-Wert für alle Reflexe in Prozent.

$\sigma^2(I_{mn})$: Varianz des n-ten Reflexes

w_{mn} : Gewicht

Für die Durchführung des CHI-Quadrat-Tests der ohne Druckzelle gemessenen Datensätze wurden die gemessenen Rohdaten ohne jede Korrektur, nur mit einer Skalierung auf die gleiche Meßzeit für jeden Reflex verwendet, d.h. für den Test kamen nur die ursprünglichen Zählraten zur Verwendung.

Im Falle einer Untersuchung an Daten, die in der Druckzelle gemessen wurden, mußte vor der Skalierung eine Absorptionskorrektur durchgeführt werden, die die Absorptionsverhältnisse der Druckzelle berücksichtigt.

Zusätzlich zu den Fehlern aus der Zählstatistik wurde ein Fehler durch Absorption der Probe und langfristige Primärstrahlschwankungen der Röntgenstrahlquelle pauschal berücksichtigt, der für alle Messungen mit 2 % angesetzt wurde. Es entfallen je 1 % auf Fehler durch Absorption und 1 % auf Fehler aus Primärstrahlschwankungen.

Der für jeden CHI-Quadrat-Test angegebene gewichtete interne R-Wert (R_I^G) wurde nach Formel (F9) berechnet und bezieht sich im Gegensatz zu den gewichteten internen R-Werten aus Verfeinerungen (R^i) auf die Intensität und nicht auf Strukturfaktoren. Da für die Berechnung des gewichteten internen R-Wertes innerhalb des CHI-Quadrat-Tests auch "negative" Intensitäten verwendet wurden, kann es im Vergleich zu den Werten aus Strukturverfeinerungen (R^i wird analog nach F9 berechnet) zu Abweichungen kommen, besonders dann, wenn es sich um eine große Anzahl von Reflexen mit niedriger Intensität handelt, wie dies bei Überstrukturreflexen der Fall ist.

Die R-Werte der Ergebnisse aus Strukturverfeinerungen sind folgende:

Der ungewichtete R-Wert (R^u):

$$R^u = \frac{\sum ||F_{\text{beob.}}| - |F_{\text{ber.}}||}{\sum |F_{\text{beob.}}|} \quad (\text{F11})$$

Der gewichtete R-Wert (R^g):

$$R^g = \sqrt{\frac{\sum \|F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}}\|^2 \cdot w}{\sum \|F_{\text{beob.}}\|^2 \cdot w}} \quad (\text{F12})$$

$F_{\text{beob.}}$: Beobachteter Strukturfaktor

$F_{\text{ber.}}$: Berechneter Strukturfaktor

w : Gewichtet wird proportional zu $1/\sigma^2(F_{\text{beob.}})$

V. VERSUCHSVORBEREITUNGEN AN EINKRISTALLEN

1. OPTISCHE UNTERSUCHUNGEN

Ein β -Eukryptit-Einkristall, der wie in Kapitel V. 2.1.1 beschrieben ausgesucht wurde, konnte mit Hilfe des Binokulars während Druckerhöhungen und Drucksenkungen visuell in der Druckzelle beobachtet werden.

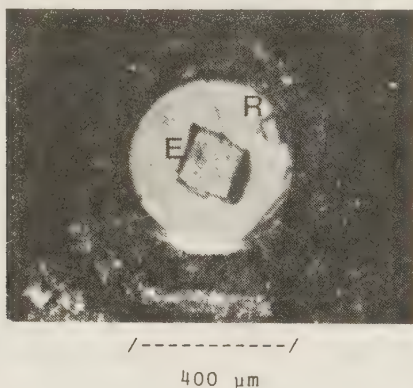


Abb. 23: β -Eukryptit-Einkristall (E) und Rubin-Einkristall (R) in der Druckzelle

Die Untersuchungen fanden bei den unten angegebenen Drücken statt:

Druckerhöhung: P(GPa)

10^{-4} 0.27 1.02 1.92 2.29 2.84 3.87 4.57

Drucksenkung: P(GPa)

4.57 2.86 1.76 0.92 0.31 10^{-4}

Der Druck wurde auf die o.g Werte schrittweise erhöht und wieder gesenkt. Dabei erfolgte die Beobachtung der Differenz der Brechungsindizes von Druckübertragungsmedium und Kristall.

Mit zunehmendem Druck konnte festgestellt werden, daß der Unterschied der beiden Brechungsindizes kleiner wurde. Er reduzierte sich bis zu einem Druck von 2.29(7) GPa nahezu auf Null, sodaß man den Kristall im Probenraum kaum noch erkennen konnte. Bei Erreichen des o.g. Druckes erfolgte eine sprunghafte Vergrößerung des Kontrastes, d.h. der Kristall war wieder gut zu erkennen. Deutlich war die Ausbreitung von Rißsystemen im Einkristall optisch über einen Zeitraum von ca. 20 Sekunden zu verfolgen. Bei weiterer Druckerhöhung fand wiederum eine zunehmende Schwächung des Kontrastes statt. Der maximal erreichte Druck betrug 4.57 GPa. Höhere Drücke hätten nur zu einer weiteren Vergrößerung des Probenraumdurchmessers geführt (das Dichtungsmaterial begann zu fließen) und keine Druckerhöhung bewirkt.

Die Druckerniedrigung ist wesentlich schwieriger einzustellen, da es hier zu einer sprunghaften Abnahme des Druckes durch Reibungseffekte kommen kann. Es war daher nicht möglich, den genauen Druck für die Rückumwandlung festzulegen. Der nächste Druckpunkt, der unterhalb der Phasengrenze bestimmt wurde, liegt bei 1.76 GPa. Bei diesem Druck ist die Rückumwandlung abgeschlossen. Bei weiterer Druckerniedrigung zeigte sich der Kristall mit sehr starkem Chagrin, d.h. äußerst dunkel und sehr trüb. Nähere Untersuchungen zeigten, daß er pulverisiert wurde. Anscheinend wurde eine Phasenumwandlung 1. Ordnung durchlaufen, die den Einkristall zerstörte.

2. RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

2.1 Röntgenographische und geometrische Definition des Probenmaterials.

2.1.1 Kristallauswahl

β -Eukryptit-Einkristalle wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Schönherr, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart, sowie von Herrn Prof. Dr. H. Böhm, Universität Mainz zur Verfügung gestellt. Die Züchtung erfolgte nach dem von SCHÖNHERR und SCHEDLER (1977) beschriebenen Verfahren. Die Qualität der Einkristalle wurden mit Hilfe von Präzessionsaufnahmen untersucht. Für die röntgenographische Einkristall-Untersuchung unter Druck kamen nur solche Kristalle in Frage, die scharfe a- und c-Überstrukturreflexe aufwiesen. (Verdoppelung der a- und c-Gitterkonstanten gegenüber Hochquarz). Das Beugungsbild des in Abb. 24 dargestellten Einkristalls zeigt eine Aufspaltung der Hauptstrukturreflexe, wie sie bei jedem der untersuchten bis zu 4 mm großen Einkristalle zu beobachten war.

Dieser Effekt könnte durch einen Zonarbau mit Änderung der Gitterkonstanten des (Misch-)Kristalls erklärt werden. Die Vermessung von Reflexprofilen am CAD4 zeigte deutlich die Aufspaltung der Hauptstrukturreflexe, wobei die Aufspaltung proportional zum Braggwinkel θ ist.

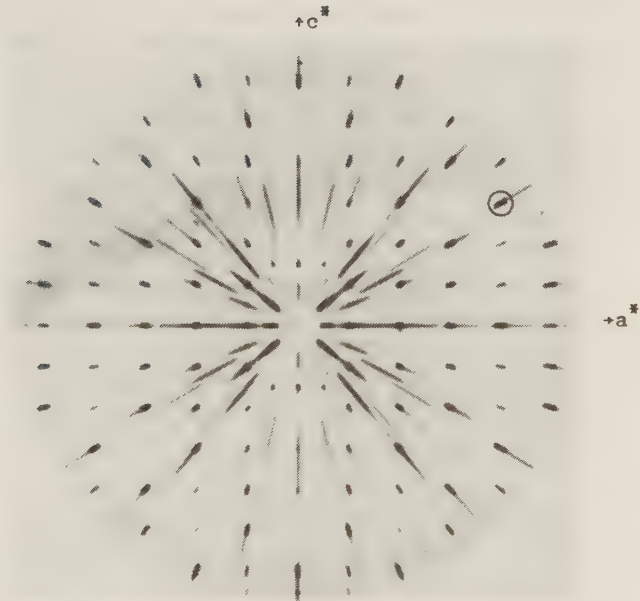


Abb. 24: Präzessionsaufnahme eines β -Eukryptit Einkristalls, der eine typische Aufspaltung am Beispiel des (806) Reflexes (eingekreist) zeigt.
(Nullte Schicht)
(Mok_{α} , 20 mA, 40 KV, 18 h, $P = 10^{-4}$ GPa)

2.1.2 Kristallschnittlage

Die Auswahl einer geeigneten Kristallschnittlage ist von grundlegender Wichtigkeit für die Vermessung des Kristalls in der Druckzelle. Es ist so möglich bei einem höhersymmetrischen Kristall, wie β -Eukryptit, bis zu einem θ -Winkel von 20° für Mo-Röntgenstrahlung, etwa 95 % aller symmetrieunabhängigen Reflexe zu erhalten (SOWA, 1987).

Für die hier angeführten Versuche wurde die Kristallschnittlage so gewählt, daß die Probe mit der a^* -, c^* -Ebene auf der unteren Diamantdruckfläche zu liegen kommt. Mit dieser Schnittlage ist es möglich, relativ hohe h- oder k- und l-Reflexe zu vermessen und so in hexagonaler Aufstellung eine ausreichende Anzahl von Reflexen zu bestimmen.

2.1.3 Kristallpräparation

Zur Anfertigung der gewünschten Schnittlage wurde der Kristall röntgenographisch mit Hilfe des Präzessionsverfahrens auf einem Goniometerkopf orientiert und dieser anschließend auf eine Halterung geschraubt, mit der es möglich war, den Kristall in einen kleinen zylindrischen Teflongefäß zentrisch einzufahren, um ihn orientiert einzubetten.

Zur Einbettung kamen Epoxidharze in Frage, wobei sich das EPOFIX der Firma STRUERS, Dänemark, als das am besten geeignete herausstellte.

Die gesamte Apparatur wurde in einen Trockenschrank für 2 h bei 65°C eingebracht.

Nachdem der feste Epoxidharzzylinder aus dem Teflontopf herausgelöst war, mußte man ihn in eine Drehbank ein-

2.1.4 Kristallabmessungen

Voruntersuchungen zur Probengeometrie zeigten, daß der maximal mögliche Durchmesser des Probenraumes von 400 μm einen Druckbereich bis 4.6 GPa erfaßt. Dies wurde mit einer Anfangshöhe der Dichtung von 120 μm bei einer Enddicke von 75 μm erreicht. Nach der Formel (F2) errechnet sich damit die maximale laterale Ausdehnung des Proben-Einkristalls zu 160 μm , bei einem Öffnungswinkel der Zelle von 45° . Da es nicht möglich ist, einen zylinderförmigen Einkristall aus dem Dünnschliff herauszuschneiden, bedeutet dies für einen quadratischen Proben-Einkristall eine maximale Länge der Diagonalen von 160 μm . Daraus ergibt sich eine Kantenlänge von 113 μm . Aus der Enddicke der Dichtung folgt eine praktische maximale Probendicke von 55 μm . Somit besitzt der Kristall, der in dieser Geometrie untersucht werden kann, ein maximales Volumen von ca. $700 \cdot 10^3 \mu\text{m}^3$. Die ideale Kristallgröße für Röntgenbeugungsversuche berechnet sich aus der Formel $\mu \cdot d = 2$. μ steht für den linearen Absorptionskoeffizienten, d entspricht dem Durchmesser einer kugelförmigen Streuprobe. Für β -Eukryptit beträgt $\mu = 7.91 \text{ cm}^{-1}$. Für das o.a. Kristallvolumen berechnet sich bei Annahme eines Kugelvolumens das Produkt von $\mu \cdot d = 0.087$, d.h. das Kristallvolumen ist 22.9 mal kleiner als das Idealvolumen. Diese Kristallgröße für Druckversuche muß als ein Kompromiß zwischen dem maximal erreichbaren Druck und der maximalen Kristallgröße für den schwach streuenden Einkristall β -Eukryptit angesehen werden.

Es wurde ein Dünnschliff mit einer Dicke von 56(1) μm angefertigt. Daraus präparierte man mit Hilfe einer Rasierklinge ein quadratisches Kristallbruchstück mit den Abmessungen 120(5) μm x 120(5) μm x 56(1) μm aus der Mitte der Einkristallprobe. Diese Probengröße genügt den o.g. Bedingungen für Präzessionsverfahren und Untersuchungen am CAD4.

2.1.5 Röntgenographische Kontrolle

Der präparierte Einkristall wurde zur Qualitätskontrolle am CAD4 auf die o.g. Aufspaltungen durch Profilmessungen an einigen Hauptstrukturreflexen untersucht. Es zeigten sich keine Aufspaltungen, dagegen eine normale Halbwertsbreite der Hauptstrukturreflexe von im Durchschnitt 0.25° . Diese Messungen zeigten, daß es möglich ist, mit Hilfe der o.g. Präparationsmethode Einkristalle zu erhalten, die keinen Zonarbau aufweisen, wenn sie aus der Mitte des Präparats entnommen werden. Die Qualität des Einkristalls ist damit für Untersuchungen am CAD4 ausreichend.

2.2 Präzessionsaufnahmen der Hochdruck-Phasen

2.2.1 Präzessionsaufnahmen der HII-Phase, *in situ*

Für Präzessionsaufnahmen unter Druck wurde ein weiterer auf die o.g. Weise präparierter Kristall verwendet. Diese Aufnahmen sollten die optisch beobachteten Veränderungen des Kristalls, die bei dem Druck von ca. 2.29 GPa auftraten, näher definieren. Hierfür wurden Röntgenaufnahmen bei den unten angegebenen Drücken angefertigt:

P(GPa): 10^{-4} 0.40 1.30 1.80 2.45 2.88 10^{-4}

Als Anodenmaterial der Röntgenstrahlungsquelle kam, wie für alle röntgenographischen Untersuchungen in der Druckzelle, aus Absorptionsgründen nur Molybdän in Frage. Die Röntgenröhre wurde mit 45 KV und 20 mA betrieben. Der Präzessionswinkel betrug 25° . Die Belichtungszeit erreichte bis zu 72 h.

Die Auswertung der Filmaufnahmen zeigte eine Phasenumwandlung des Kristalls durch die Aufspaltung des 202-Reflexes ($d_{202}=d_{\text{HII}}^1$) von 0.6° und eine Andeutung von Pulverringen an den Braggreflexen (Abb. 26: einge-

kreist). Damit ergibt sich für die zugehörigen d-Werte:

$$\begin{aligned}d_{\text{HII}}^1 &= 3.51(1) \text{ \AA}, \\d_{\text{HII}}^2 &= 3.35(1) \text{ \AA}\end{aligned}$$

Alle andere Hauptstrukturreflexe verschwanden ganz. Dieses Phänomen trat erstmals bei der Filmaufnahme, die bei 2.45 GPa angefertigt wurde, in Erscheinung. Eine Druckerhöhung ergab keine sichtbare Veränderung des Beugungsbildes.

Eine Beobachtung der Überstrukturreflexe war während dieser Versuchsreihe durch die starken Absorptionseffekte der Druckzelle und den hohen Untergrund unmöglich.

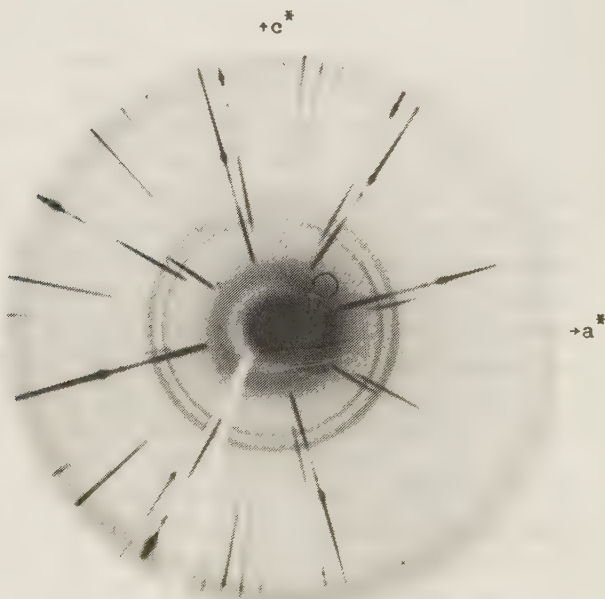


Abb. 26: Präzessionsaufnahme der HII-Phase von β -Eukryptit bei 2.45 GPa.

(Nullte Schicht)

(Mok_α , 20 mA, 40 KV, 65 h, $P=2.45 \text{ GPa}$)

2.2.2 Präzessionsaufnahmen der HI-Phase

Ein Versuch, bei dem der Kristall einem Druck von 1.54 GPa über einem Zeitraum von 72 h ausgesetzt war, erzeugte eine $3 \times 3 \times 2$ Überstruktur, wie eine anschließende Präzessionsaufnahme von der abgeschreckten Probe zeigte (Abb. 27). Eingekreist sind die a-Überstrukturreflexe (103) und (203). Diese Aufnahme wurde wegen des geringen Streuvermögens des Kristalls mit Cu-Strahlung aufgenommen, d.h. sie gibt nur einen relativ beschränkten Bereich des reziproken Gitters wieder. Überprüft werden muß, ob die abgeschreckte Überstruktur auch unter Druck stabil ist. Dafür sind Messungen am CAD4 notwendig.

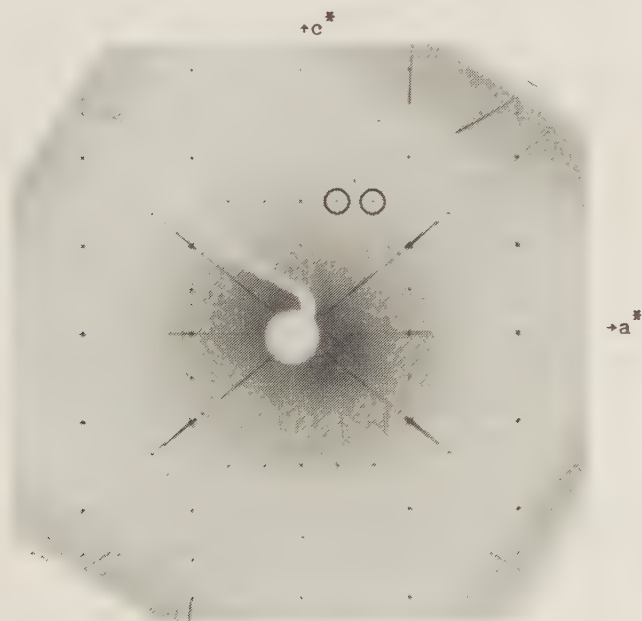


Abb. 27: Präzessionsaufnahme der HI-Phase von β -Eu-kryptit nach dem Druckversuch.
(Nullte Schicht)
($\text{CuK}\alpha$, 20 mA, 40 KV, 90 h, $P=10^{-4}$ GPa)

2.3 Untersuchungen am CAD4

Um eine Vorstellung zu gewinnen, wie sich die Absorption der Berylliumteile, der beiden Diamant-Einkristalle, des Rubin-Einkristalls und deren Streubilder mit dem Proben-Einkristall, zusammen mit der Meßbereichsbeschränkung durch die Zellgeometrie, auf den gemessenen Datensatz und damit auf die Meßergebnisse auswirken, wurde geplant, zwei vergleichende Testmessungen durchzuführen. Eine, bei der der Kristall außerhalb der Druckzelle auf einem Glasfaden montiert und vororientiert vermessen wird und eine zweite, bei der der Kristall in der Druckzelle röntgenographisch untersucht wird. Die Messung bezieht sich auf die hexagonale $2 \times 2 \times 2$ Überstruktur.

2.3.1 Proben-Einkristall ohne [1] Druckzelle

Die geplante Messung kann über folgende Parameter definiert werden:

I	4°-30° θ	HSR	-14 ≤ h ≤ 14 -14 ≤ k ≤ 14 -15 ≤ l ≤ 0	sinθ/λ=0.7 Å ⁻¹
II	4°-10° θ	CÜSR, AÜSR, WÜSR	-5 ≤ h ≤ 5 -5 ≤ k ≤ 5 -5 ≤ l ≤ 0	sinθ/λ=0.24Å ⁻¹
III	10°-30° θ	AÜSR	0 ≤ h ≤ 14 0 ≤ k ≤ 14 0 ≤ l ≤ 15	sinθ/λ=0.7 Å ⁻¹
IV	10°-30° θ	AÜSR	alle Friedelpaare aus III mit I/o(I) ≥ 3.0	

Die Hauptstruktureflexe wurden auf 3 % ($(\sigma(I)/I) \cdot 100$) genau, bzw. mit einer maximalen Meßzeit von 10 min. gemessen. Alle anderen Reflexe wurden auf 1 % genau, bzw. mit der gleichen maximalen Meßzeit bestimmt. Alle Messungen erfolgten im ω -Modus, da hier im Gegensatz zum $\theta/2\theta$ -Modus die Berylliumpulverringe, die durch die Beryllium-Druckplatten der Druckzelle erzeugt werden, eine wesentlich geringere Rolle spielen, da sie keinen asymmetrischen Untergrund liefern. Der Scanwinkel betrug 1° . Alle Messungen wurden mit Mok_α -Röntgenstrahlung $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$, (32 mA, 50 KV) durchgeführt.

2.3.1.1 Absorptionsverhältnisse des Proben-Einkristalls

Durch Berechnung der unterschiedlichen Absorptionswege in dem für die Messung verwendeten Proben-Einkristall von $120(5) \text{ }\mu\text{m} \times 120(5) \text{ }\mu\text{m} \times 55(1) \text{ }\mu\text{m}$ ergibt sich ein maximaler Unterschied von 5 % in der Absorption. Der Kristall nimmt in der Druckzelle eine orientierte Position ein, sodaß dieser maximale Wert praktisch nicht erreicht werden kann. Ein in dieser Geometrie möglicher Höchstwert von 1 % Fehler in der Intensität kann als Grundlage für eine Absorptionskorrektur vernachlässigt werden.

2.3.2 Proben-Einkristall mit [2] Druckzelle

Der auf dem Glasfaden vermessene Kristall wurde nun in den Probenraum der Druckzelle gemeinsam mit dem Rubin-Einkristall $(50(5) \text{ }\mu\text{m} \times 40(5) \text{ }\mu\text{m} \times 23(1) \text{ }\mu\text{m})$ eingebracht, für eine Datensammlung präpariert und auf dem CAD4 justiert. Die Vermessung des Datensatzes erfolgte mit den gleichen Parametern, wie in der o.g. Messung, mit der Ausnahme, daß der Kristall bei der Normaldruckmessung ohne Druckzelle um einige Grad in ϕ gedreht vororientiert war.

2.3.2.1 Absorptionscharakteristik und Absorptionskorrektur für die Druckzelle

Vor dieser Testmessung wurde die Absorptionscharakteristik der Druckzelle mit Hilfe des Programms DIABS im Programmpaket für Hochdruck-Messungen der Firma ENRAF-NONIUS bestimmt. Hierfür wurden beide Druckzellhälften separat vermessen, um eine möglichst genaue Korrektur der geschwächten Intensitäten zu erhalten. Die dabei erhaltene, aus beiden Messungen gemittelte Transmissionskurve, zeigt Abb. 28.

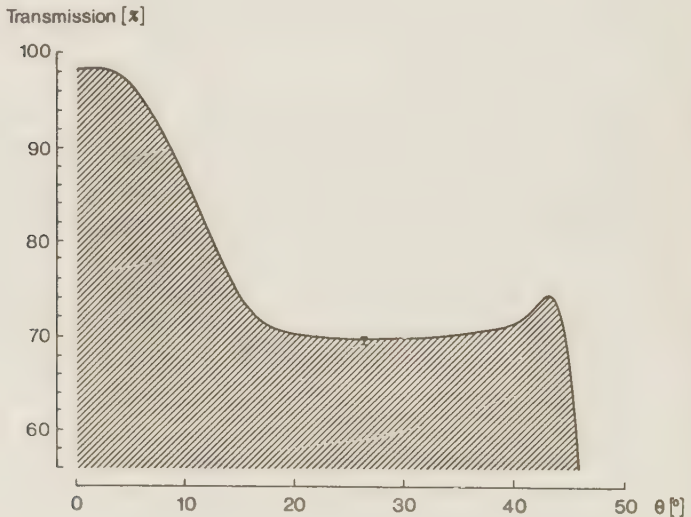


Abb. 28: Absorptionscharakteristik, für beide Druckzellhälften gemittelt.

An diesen Kurvenverlauf wurde ein Polynom neunten Grades angepaßt, mit dessen Hilfe die Intensitäten vor der Datenreduktion bezüglich Lorentz- und Polarisationsfaktor korrigiert werden.

Hierfür schrieb SOWA (1985) ein Programm, das die Korrekturen in Abhängigkeit von Einfallswinkel des primären und sekundären Röntgenstrahls bezüglich der Druckzell-

symmetrieachse korrigiert und äquivalente $I/\sigma(I)$ -Verhältnisse garantiert.

2.3.2.2 Überlagerungscharakteristik und Überlagerungskorrektur für die Diamanten und den Rubin.

Der absorptionskorrigierte Datensatz wurde anschließend auf Überlagerungen mit Diamant-Einkristallreflexen oder Rubin-Einkristallreflexen geprüft. Es ist zu beachten, daß im reziproken Raum die Überlagerung von vier Einkristallbeugungsbildern erfolgt (zwei Diamant-Einkristalle, ein Rubin-Einkristall und der Proben-Einkristall), sowie eine weitere Überlagerung mit dem Pulverspektrum der beiden Beryllium-Druckplatten stattfindet.

Im ersten Teil des Tests wird geprüft, welche Friedelpaare Abweichungen zeigen, die größer als $3.0\sigma(I)$ vom Mittelwert sind. Diese Reflexe werden i.a. für den CHI-Quadrat-Test nicht benutzt, da diese Abweichungen durch kurzzeitige Schwankungen der Primärstrahlintensität verursacht sein könnten. Als Ursache kann ein Fehler im Schließmechanismus des Röntgenröhrenfensters vermutet werden. Abweichungen der Friedelpaare vom Mittelwert von mehr als $3\sigma(I)$ können durch die Überlagerungen eines Reflexes mit Fremdreflexen verursacht sein. In jedem Fall müssen die bekannten θ -Werte der Diamant- und Rubin-Einkristallreflexe mit bei der Sichtung aller Daten in Betracht gezogen werden.

Im zweiten Teil des Tests erfolgt eine statistische Überprüfung des Datensatzes mit Hilfe des CHI-Quadrat-Tests, der mit äußerster Vorsicht interpretiert werden muß, da es sich bei den Abweichungen der symmetrisch äquivalenten Reflexe vom Mittelwert, bei der durchgeführten Mittelung in der entsprechenden Raumgruppe auch um neue strukturelle Veränderungen unter Druck handeln kann, die mit einer anderen Raumgruppe beschrieben werden müssen.

2.3.3 Vergleich und Interpretation der Testergebnisse

2.3.3.1 Vergleich der Gitterkonstanten

In der Tab. 05 sind die Ergebnisse der Gitterkonstantenbestimmung **ohne** und **mit** Druckzelle im Vergleich zu den von SCHÖNHERR und SCHEDLER (1977) bestimmten Werten aufgelistet.

Gitter- konst.	SCHÖNHERR, et. al., 1977	ohne Druckzelle	mit Druckzelle
a (Å)	10.4948(9)	10.493(3)	10.494(5)
c (Å)	11.189(1)	11.188(5)	11.185(6)

Tab. 05: Gegenüberstellung der Gitterkonstanten, die **ohne** und **mit** Druckzelle gemessen wurden, im Vergleich zu Literaturdaten.

Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen alle Gitterkonstanten gut überein. Die Fehler der **mit** Druckzelle gemessenen Gitterkonstanten sind etwas größer, als die **ohne** Druckzelle bestimmten Parameter. Für weitere Untersuchungen ist die Güte der Messung ausreichend.

2.3.3.2 Auswirkungen der Anwendung einer Druckzelle auf die Intensität verschiedener Reflexklassen.

In einem weiteren Schritt erfolgt in Tab. 06 i.a. ein Vergleich der Anzahl der gemittelten Reflexe, die in beiden Datensätzen eine Intensität größer als $3\sigma(I)$ besitzen, differenziert nach Reflexklassen, sowie ein Vergleich der Q-Werte aus dem CHI-Quadrat-Test.

	HSR[1]	HSR[2]
M/S	103/480	79/480
>	90	52
<	13	27
%	12.6	34.2
$R_1^G(\%)$	4.0	8.0
Q_{-}^{+}	0.78 0.97 1.22	0.78 2.36 1.22

	CDSR[1]	CDSR[2]
M/S	27/99	23/103
>	23,10,2	7,2,2
<	4	16
%	14.8	69.5
$R_1^G(\%)$	10.2	38.0
Q_{-}^{+}	0.50 1.08 1.50	0.53 1.17 1.47

	ADSR[1]	ADSR[2]
M/S	74/378	49/294
>	56,26,11	19,3,2
<	18	30
%	24.3	61.2
$R_1^G(\%)$	10.2	36.2
Q_{-}^{+}	0.76 1.05 1.24	0.73 1.52 1.27

Tab. 06: Intensitätsstatistik der **ohne** [1] und **mit** [2]
Druckzelle gemessenen Intensitäten als Funktion von Reflexklassen.

- [1] Messung **ohne** Druckzelle [2] Messung **mit** Druckzelle
- M/S Anzahl aller gemittelten / gemessenen Reflexe
- > Anzahl aller Reflexe größer als 3, 10, 20 σ (I)
(Wird nur ein Zahlenwert aufgeführt, so bezieht sich dieser immer auf 3 σ (I))
- < Anzahl aller Reflexe kleiner als 3 σ (I)
- % Prozentualer Anteil aller Reflexe kleiner als 3 σ (I)
- R_1^G Gewicht. intern. R-Wert für alle Reflexe in Proz.
- $Q_{\pm}$ Q minus 3 σ (Q), Q, Q plus 3 σ (Q)

Die Auswertung der Tab. 06 zeigt, daß durch den Einsatz der Druckzelle ein Teil des röntgenographischen Auflösungsvermögens verloren geht. Dies ist besonders deutlich bei Betrachtung der c-Überstrukturreflexe und a-Überstrukturreflexe zu erkennen, von denen nur noch ein Bruchteil eine Intensität größer als $3\sigma(I)$ aufweist. Eine Verlängerung der Meßzeit pro Reflex um den Faktor 3, d.h. eine maximale Meßzeit von 30 min., bewirkt für einen Reflex, der mit einer Intensität von $3\sigma(I)$ gemessen wurde, nur eine Verbesserung auf $5.3\sigma(I)$. Ein Reflex mit einer Intensität von $2\sigma(I)$ verbessert sich auf $3.5\sigma(I)$. Dieses Beispiel zeigt, daß eine Meßzeitverlängerung um den Faktor 3 keinen großen Effekt auf die Intensität schwacher Überstrukturreflexe hat. Zudem ist eine Meßzeit von 30 min pro Überstrukturreflex bei der Vermessung eines Datensatzes unrealistisch.

Bei Durchführung eines CHI-Quadrat-Tests für die verschiedenen Reflexklassen zeigen die Hauptstrukturreflexe eine Abweichung von $18.5\sigma(Q)$ vom statistischen Erwartungswert, der hauptsächlich durch Fehler in der Absorptionskorrektur zu erklären ist, der bei den relativ gut bestimmten Intensitäten der Hauptstrukturreflexe primär ins Gewicht fällt. Dies muß bei Messungen unter Druck akzeptiert werden.

Dadurch, daß nur wenige gemittelte Überstrukturreflexe bei Messungen in der Druckzelle eine Intensität von mehr als $10\sigma(I)$ besitzen (2 c-Überstrukturreflexe, 3 a-Überstrukturreflexe), sind die Resultate aus dem CHI-Quadrat-Test für die Überstrukturreflexe besser als die Ergebnisse für die Hauptstrukturreflexe.

2.3.3.3 Startmodelle für Strukturverfeinerungen

Ausgehend für alle Strukturverfeinerungen, die mit dem Programm SHELX-76 (SHELDRICK, 1976) durchgeführt wurden, sind die in den Tab. 07 bis Tab. 10 angegebenen Modelle. Alle Modelle wurden gewichtet verfeinert.

Atom	Pos.	x	y	z	U(A ²)	M
O(1)	12k	0.1	0.2	0.25		1.0
O(2)	12k	0.6	0.7	0.25		1.0
O(3)	12k	0.1	0.7	0.25	0.01	1.0
O(4)	12k	0.6	0.2	0.25		1.0
Li(1)	3b	0.0	0.0	0.5		1.0
Li(2)	3c	0.5	0.0	0.0	0.02	1.0
Li(3)	6f	0.5	0.0	0.3333		1.0
Al(1)	6h	0.25	0.0	0.5		1.0
Al(2)	6j	0.25	2x	0.5		1.0
Si(1)	6g	0.25	0.0	0.0	0.01	1.0
Si(2)	6i	0.25	2x	0.0		1.0

Tab. 07: 2x2x2 Überstruktur, R.G. P6₄22, 20 freie Parameter plus Skalenfaktor.

Atom	Pos.	x	y	z	U(A ²)	M
O(1)	12k	0.2	0.4	0.25	0.01	1.0
Li(1)	3b	0.0	0.0	0.5		M ₁
Li(2)	3a	0.0	0.0	0.0	0.02	M ₂
Al(1)	3d	0.5	0.0	0.5		1.0
Si(1)	3c	0.5	0.0	0.0	0.01	1.0
U-ani.:	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	0.015	0.015	0.02	0.0	0.01	0.0

Tab. 08: 1x1x2 Überstruktur, R.G. P6₄22, 7 bzw. 13 freie Parameter plus Skalenfaktor.

Atom	Pos.	x	y	z	U($\text{\AA}^2$)	M
O(1)	8l	0.0	0.2	0.25		1.0
O(2)	8l	0.2	0.4	0.083	0.01	1.0
O(3)	8l	0.2	0.4	0.583		1.0
Li(1)	2a	0.0	0.0	0.0		M ₁
Li(2)	4i	0.0	0.0	0.166		M ₂
Li(3)	4i	0.0	0.0	0.333	0.02	M ₃
Li(4)	2d	0.0	0.0	0.5		M ₄
Al(1)	2c	0.0	0.5	0.5		1.0
Al(2)	4k	0.25	0.25	0.166		1.0
Si(1)	2b	0.0	0.5	0.0	0.01	1.0
Si(2)	4k	0.25	0.25	0.666		1.0
U-ani.:	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	0.015	0.015	0.02	0.0	0.01	0.0

Tab. 09: 1x1x2 Überstruktur, R.G. C222, 17 bzw. 23 freie Parameter plus Skalenfaktor.

Atom	Pos.	x	y	z	U($\text{\AA}^2$)	M
O(1)	6j	0.2	2x	0.5	0.01	1.0
Li(1)	3a	0.0	0.0	0.0	0.02	0.5
Al(1)	3c	0.5	0.0	0.0		0.5
Si(1)	3c	0.5	0.0	0.0	0.01	0.5
U-ani.:	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	0.015	2U12	0.02	0.0	0.01	0.005
Li(1)	0.015	2U12	0.03	0.0	0.0	0.005
Al, Si(1)	0.01	2U12	0.01	0.0	0.0	0.005

Tab. 10: 1x1x1 Struktur, R.G. P6₂22, 4 bzw. 14 freie Parameter plus Skalenfaktor.

Unter U-ani.: sind die Startwerte für die Verfeinerung des anisotropen Temperaturfaktors aufgelistet.

U bedeutet $\langle U^2 \rangle$ die mittlere quadratische Abweichung eines Atoms senkrecht zu einer Netzebene (hkl). Diese Abweichung resultiert aus der thermischen Bewegung der Atome.

Der Debye-Waller-Faktor lautet für den isotropen Fall:
 $T = \exp[-2\pi^2 \langle U^2 \rangle / d^2]$.

Der Debye-Waller-Faktor lautet für den anisotropen Fall:
 $T = \exp[-2\pi^2 (U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hlc^*a^*)]$.

Uij sind die Koeffizienten, die den anisotropen Temperaturfaktor beschreiben.

Die Summe aller Li-Ionen wird bei Veränderung der Besetzungsverhältnisse der Tetraederplätze $T_1 : T_2$ für jede Verfeinerung konstant gehalten.

In der folgenden Aufstellung sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Verteilungsmodelle in der hexagonalen 1x1x2 Überstruktur angegeben (Tab. 08).

$\underline{M_1}$	:	$\underline{M_2}$	=	$\underline{T_1}$	:	$\underline{T_2}$
0.25	:	0.75	=	1	:	3.0
0.3333	:	0.6666	=	1	:	2.0
0.5	:	0.5	=	1	:	1.0

In der nächsten Aufstellung beziehen sich die Besetzungswahrscheinlichkeiten auf verschiedene Modelle in der rhombischen 1x1x2 Überstruktur (Tab. 09).

$\underline{(M_2' + M_4')}$	:	$\underline{(M_1' + M_3')}$	=	$\underline{T_1}$	:	$\underline{T_2}$
(0.25 + 0.25)	:	(0.75 + 0.75)	=	1	:	3.0
(0.3333 + 0.3333)	:	(0.6666 + 0.6666)	=	1	:	2.0
(0.5 + 0.5)	:	(0.5 + 0.5)	=	1	:	1.0

In Tab. 11 sind die Anzahl der gemittelten Reflexe der Anzahl der Parameter für die Verfeinerung der verschiedenen hexagonalen Strukturen und Überstrukturen gegenübergestellt.

(Über-)Struktur	M[1]	M[2]	P	ÜB[1]	ÜB[2]
2x2x2 (U-iso)	204	151	21	9.7	7.2
1x1x2 (U-iso)	130	102	8	16.3	12.3
1x1x1 (U-ani)	103	79	15	8.6	6.6

Tab. 11: Definition des Grades der Überbestimmung (ÜB[1],[2]) im Vergleich der Messungen **ohne**, **mit** Druckzelle (M[1],[2]), als Funktion der verschiedenen Überstrukturen für die entsprechende Anzahl von freien Parametern P. $ÜB[n] = M[n]/P$. M[n] bedeutet Anzahl der gemittelten Reflexe.

Die Tab. 11 zeigt deutlich, daß die höchste Überbestimmung bei Verfeinerung der 1x1x2 Überstruktur gewährleistet ist. Eine Verfeinerung der 1x1x1 Struktur mit anisotropen Temperaturfaktoren besitzt die kleinste Überbestimmung.

2.3.3.4 Verfeinerung der bei Normaldruck ohne und mit Druckzelle gemessenen Testdatensätze

2.3.3.4.1 2x2x2 Überstruktur

In Tab. 12 sind die Ergebnisse der Strukturverfeinerung der **ohne** und **mit** Druckzelle gemessenen Datensätze wiedergegeben.

Param.	ohne Druckzelle	mit Druckzelle	Diff./(σ)
01-x	0.0829(8)	0.085(2)	1.1
01-y	0.196(1)	0.195(3)	0.3
01-z	0.2428(3)	0.2417(7)	1.6
02-x	0.602(1)	0.605(2)	1.5
02-y	0.6996(8)	0.704(2)	2.2
02-z	0.2623(6)	0.272(1)	9.7
03-x	0.1042(9)	0.103(3)	0.4
03-y	0.7046(8)	0.701(3)	1.2
03-z	0.2625(6)	0.257(1)	5.5
04-x	0.5914(9)	0.588(2)	1.7
04-y	0.204(1)	0.206(3)	0.7
04-z	0.2503(3)	0.2491(9)	1.3
O-U	0.0111(5)	0.006(1)	5.1
Li-z	0.329(2)	0.348(4)	4.8
Li-U	0.025(2)	0.008(5)	3.4
Al1-x	0.2541(9)	0.252(3)	0.7
Al2-x	0.2497(6)	0.248(2)	0.9
Si1-x	0.2516(9)	0.249(3)	0.9
Si2-x	0.2471(5)	0.248(2)	0.5
Al/Si-U	0.0067(3)	0.0067(5)	0.0
R ⁱ	0.027	0.041	
R ^u	0.054	0.108	
R ^g	0.042	0.043	
M/S	303/1110	211/959	

Tab. 12: Vergleich der in der 2x2x2 Überstruktur verfeinerten freien Parameter aus den Datensätzen **ohne** und **mit** Druckzelle gemessen und deren Abweichungen (Diff./(σ)) bei Normaldruck.

Diff./(σ) steht für den Absolutbetrag der Differenz, die sich zwischen den mit Daten aus den Messungen **mit** und **ohne** Druckzelle bestimmten Parameter ergibt, dividiert durch die Standardabweichung des Parameters, der aus der Messung mit Druckzelle bestimmt wurde. R^i steht für den gewichteten internen R-Wert, R^u bedeutet ungewichteter R-Wert, R^g symbolisiert den gewichteten R-Wert. M gibt die Anzahl der gemittelten Reflexe an, S die Anzahl aller ungemittelten Reflexe.

Die Analyse dieser Gegenüberstellung zeigt, daß bei der Verfeinerung der 2x2x2 Überstruktur nicht nur mit Abweichungen in den isotropen Temperaturfaktoren der O- und Li-Ionen zu rechnen ist, sondern daß ebenfalls relativ große systematische Abweichungen in den (02-z)- und (03-z)-Koordinaten auftreten, die durch eine unzureichend gute Statistik der Überstrukturreflexe und Fehler in der Absorptionskorrektur verursacht werden. Dies muß bei der Interpretation der Ergebnisse aus den Verfeinerungen der 2x2x2 Überstruktur beachtet werden, besonders dann, wenn die erwarteten Strukturänderungen auf Grund des kleinen Druckbereiches bis ca. 0.8 GPa nur gering sein können und vermutlich in der gleichen Größenordnung liegen wie die Standardabweichungen der einzelnen Parameter. Dadurch ist eine detaillierte Strukturanalyse in der 2x2x2 Überstruktur nicht durchführbar. Trotzdem soll die Messung so angelegt werden, daß Verfeinerungsversuche gestartet werden können, um trotz systematischer Fehler u.U. einen Gang in den Parametern, d.h. relative Veränderungen, als Funktion vom Druck beobachten zu können.

Eine Reduzierung der Freiheitsgrade, d.h. die Verfeinerung in der 1x1x2 Überstruktur, könnte erste interpretierbare Ergebnisse liefern, da hier mit einer Projektion der Li-Ionen auf den Hauptkanal gearbeitet werden kann und eine Änderung in der Li-Besetzung sichtbar sein sollte.

2.3.3.4.2 1x1x2 Überstruktur

Param.	ohne Druckzelle	mit Druckzelle	Diff./(σ)
O1-x	0.1902(7)	0.193(1)	2.8
O1-y	0.4021(7)	0.4034(8)	1.6
O1-z	0.2544(3)	0.2546(3)	0.7
O-U	0.0175(8)	0.018(1)	0.5
Li-U	0.017(6)	0.005(7)	1.7
Al/Si-U	0.0069(5)	0.0075(7)	0.9
R^i	0.019	0.035	
R^u	0.052	0.081	
R^g	0.062	0.050	
M/S	165/586	112/559	

Tab. 13: Vergleich der in der 1x1x2 Überstruktur verfeinerten freien Parameter.

Die Abweichungen der O-Koordinaten, die aus Strukturverfeinerungen der ohne und mit Druckzelle gemessenen Datensätze verfeinert wurden, sind in dem mit Druckzelle gemessenen Datensatz kleiner als 3σ . Die Übereinstimmung der beiden Ergebnisse aus den Verfeinerungen ist gut. Die Untersuchungen in einer 1x1x2 Überstruktur könnte u.U. eine genügend große Aussagekraft für weitere Interpretationen besitzen. Es kann z.B. eine Änderung in der Li-Ionen-Verteilung, wie sie von MOROSIN and PEERCY (1975) vorgeschlagen wird, in gewissem Rahmen überprüft werden, d.h. eine Umverteilung der Li-Ionen in ein anderes $T_1:T_2$ -Verhältnis sollte in dieser Projektion sichtbar sein. Zudem ist für diese Verfeinerung das Verhältnis der Anzahl der gemittelten Intensitäten zur Anzahl der Parameter günstig (Tab. 11) im Vergleich zur Verfeinerung der 2x2x2 Überstruktur und der 1x1x1 Struktur.

2.3.3.4.3 1x1x1 Struktur

Param.	ohne Druckzelle	mit Druckzelle	Diff./(σ)
O1-x	0.2012(2)	0.2014(3)	0.7
O-U11	0.0173(6)	0.015(2)	1.2
O-U22	0.0123(8)	0.007(2)	2.7
O-U33	0.0253(6)	0.027(2)	0.9
O-U13	0.0088(5)	0.006(1)	2.8
Li-U11	0.013(4)	0.004(9)	1.0
Li-U22	0.017(7)	0.00(1)	1.7
Li-U33	0.033(4)	0.03(1)	0.3
Al/Si-U11	0.0070(3)	0.007(1)	0.0
Al/Si-U22	0.0071(5)	0.006(1)	1.1
Al/Si-U33	0.0073(3)	0.0075(7)	0.3
R ⁱ	0.017	0.034	
R ^u	0.022	0.056	
R ^g	0.024	0.034	
M/S	133/484	96/458	

Tab. 14: Ergebnisse der Verfeinerung der 1x1x1 Struktur mit anisotropen Temperaturfaktoren.

Die Verfeinerung der 1x1x1 Struktur mit anisotropen Temperaturfaktoren ist dann interessant, wenn eine Besetzung der Oktaederplätze vermutet wird, da eine Entscheidung über die Besetzung dieser Plätze durch eine Verfeinerung ohne Überstruktureffekte durchgeführt werden kann, da Tetraeder und Oktaederplätzen unterschieden werden können. Die beiden verschiedenen Tetraederplätze T_1 und T_2 werden in dieser Aufstellung aufeinander projiziert. Eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Besetzungsverhältnissen der beiden Tetraederplätze ist nicht mehr möglich. Die Ergebnisse der beiden Verfeinerungen stimmen gut überein.

In Tab. 15 sind R-Werte aus allen Testverfeinerungen in Abhängigkeit von verschiedenen (Über-)Strukturen und Reflexklassen aufgelistet.

R (%)	2x2x2	1x1x2	1x1x1
R ⁱ HSR	1.7 / 3.4	1.7 / 3.4	1.7 / 3.4
R ^u HSR	3.0 / 5.7	4.7 / 7.0	2.2 / 5.6
R ^g HSR	3.3 / 3.5	6.0 / 4.9	2.4 / 3.4
R ⁱ CÜSR	4.1 / 12.0	4.1 / 12.0	
R ^u CÜSR	22.8 / 32.5	20.4 / 27.8	
R ^g CÜSR	10.3 / 8.7	10.1 / 8.2	
R ⁱ AÜSR	4.4 / 4.1		
R ^u AÜSR	14.7 / 24.0		
R ^g AÜSR	5.8 / 10.7		

Tab. 15: R-Werte in Prozent im Vergleich für verschiedene (Über-)Strukturen und Reflexklassen aus Verfeinerungen der Testdatensätze **ohne / mit** Druckzelle gemessen. Rⁱ bedeutet gewichteter interner R-Wert, R^u bedeutet ungewichteter R-Wert, R^g bedeutet gewichteter R-Wert.

Diese Gegenüberstellung zeigt gute Ergebnisse für die Hauptstrukturreflexe und akzeptable Werte für die Überstrukturreflexe, die es lohnenswert erscheinen lassen, Verfeinerungsversuche von Überstrukturen unter Druck zu starten.

2.3.3.5 Theoretische Überlegungen zur Hochdruck-Phase I

Nach MOROSIN and PEERCY (1975) vergrößert sich die Elementarzelle nach einer Phasenumwandlung bei ca. 0.8 GPa von einer $2 \times 2 \times 2$ Überstruktur auf eine $3 \times 3 \times 2$ Überstruktur, d.h. das Volumen vergrößert sich im Vergleich zum $2 \times 2 \times 2$ Elementarvolumen auf 225 %. MOROSIN and PEERCY (1975) postulierten, daß die neu auftretenden a-Überstrukturreflexe durch eine neue Li-Ionen-Verteilung hervorgerufen werden. Da diese Phasenumwandlung mit großer Wahrscheinlichkeit 2. Ordnung ist, müssen die beiden Phasen zueinander in einer Obergruppen-Untergruppen-Beziehung stehen (LANDAU und LIFSCHITZ, 1971). Deshalb wurden mit Hilfe der INTERNATIONAL TABLES FOR CRYSTALLOGRAPHY, VOL.A (1987) einige Raumgruppen abgeleitet, die für die Beschreibung der Struktur der Hochdruck-Phase I von β -Eukryptit in Frage kommen.

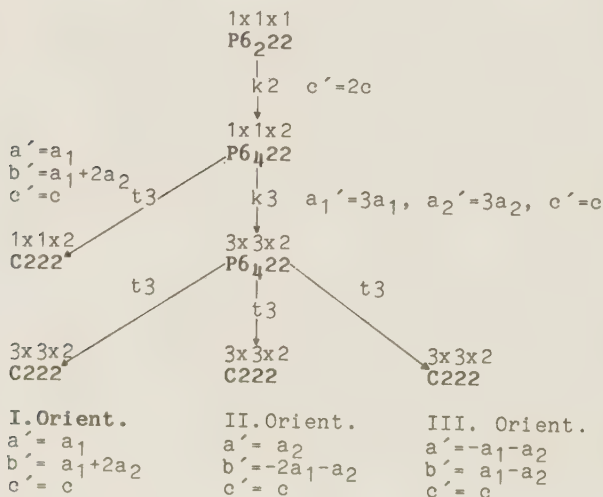


Abb. 29: Darstellung einiger Obergruppen-Untergruppen-Beziehungen für den Übergang Normaldruck-Phase in die Hochdruck-Phase I von β -Eukryptit. Die Buchstaben k und t stehen für einen klassen-gleichen bzw. translationsgleichen Übergang.

Es soll im Folgenden kurz diskutiert werden, inwieweit eine solche Struktur mit Hilfe der gegebenen röntgenographischen und experimentellen Voraussetzungen und einem angemessenen zeitlichen Aufwand unter Druck untersucht werden kann.

Als erstes erfolgt eine Abschätzung der Anzahl der Parameter, die sich aus der Transformation in eine im günstigsten Falle relativ hochsymmetrische hexagonale $3 \times 3 \times 2$ Überstruktur (R.G. $P6_422$) ergeben, bei der die wenigsten freien Parameter zur Beschreibung der Struktur notwendig sind:

Atom	Pos.	x	y	z
O(1)	12k	0.1333	0.0666	0.0833
O(2)	12k	0.4666	0.0666	0.0833
O(3)	12k	0.8000	0.0666	0.0833
O(4)	12k	0.4666	0.4000	0.0833
O(5)	12k	0.8000	0.4000	0.0833
O(6)	12k	0.8000	0.7333	0.0833
O(7)	12k	0.5333	0.2666	0.0833
O(8)	12k	0.8666	0.2666	0.0833
O(9)	12k	0.8666	0.6000	0.0833
Li(1)	3a	0.0000	0.0000	0.0000
Li(2)	3b	0.0000	0.0000	0.5000
Li(3)	6g	0.3333	0.0000	0.0000
Li(4)	6h	0.3333	0.0000	0.5000
Li(5)	6i	0.3333	2x	0.0000
Li(6)	6j	0.3333	2x	0.1666
Li(7)	12k	0.3333	0.0000	0.1666
Li(8)	12k	0.3333	0.3333	0.0000
Al(1)	3d	0.5000	0.5000	0.1666
Al(2)	6h	0.1666	0.0000	0.5000
Al(3)	6j	$\bar{x}$	0.1666	0.1666
Al(4)	12k	0.5000	0.1666	0.1666
Si(1)	3c	0.5000	0.0000	0.0000
Si(2)	6g	0.1666	0.0000	0.0000
Si(3)	6i	0.8333	2x	0.0000
Si(4)	12k	0.5000	0.3333	0.0000

Tab. 16: Transformierte Koordinaten der Atome in der $3 \times 3 \times 2$ Überstruktur aus den idealen Parametern der $1 \times 1 \times 1$ Struktur errechnet.

Dies ergibt 10 Parameter für die Koordinaten und 8 Parameter für die Besetzungswahrscheinlichkeiten der 27 Li-Ionen in der Elementarzelle, zuzüglich 27 Parameter für die Atomkoordinaten von O, die Al- und Si-Koordinaten enthalten je 5 Variablen. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten von O, Al und Si werden als konstant vorausgesetzt. Die Atomsorten O und Li erhalten je einen isotropen Temperaturfaktor, Al/Si erhalten einen gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor, d.h. es werden insgesamt drei isotrope Temperaturfaktoren vergeben. Ein Skalenfaktor muß ebenfalls berücksichtigt werden. Damit ergibt sich für die Summe aller Parameter die Zahl 59, die mindestens für die Beschreibung der $3 \times 3 \times 2$ Überstruktur von β -Eukryptit unter Druck notwendig sind.

Angesichts der hohen Zahl der Parameter und den relativ schlechten Ergebnissen aus der Verfeinerung der $2 \times 2 \times 2$ Überstruktur (Tab. 12) ist es sinnvoll mit einer $1 \times 1 \times 2$ Projektion zu arbeiten, die einen Einblick in die $3 \times 3 \times 2$ Überstruktur der Hochdruck-Phase I des β -Eukryptits ermöglicht und Hinweise für die Verifizierung des Modells von MOROSIN and PEERCY (1975) liefert.

Sollte die $3 \times 3 \times 2$ Überstruktur der HI-Phase bei Normaldruck metastabil sein, so steht einer Vermessung dieser Überstruktur der Hochdruck-Phase I von β -Eukryptit unter Normalbedingungen nichts entgegen.

2.3.3.5 Meßstrategie und Meßprogramm

Ein wichtiger Teil dieser Arbeit ist die Bestimmung der Gitterkonstanten am Einkristall unter Druck. Dies ist eine Grundlage für die Berechnung des isothermen Kompressionsmoduls von β -Eukryptit. Hierfür sollen mit einem ersten Kristall (1) bis zur Phasengrenze bei 2.29 GPa Gitterkonstanten bestimmt werden. Nach Überschreiten der Grenze kann der Versuch gestartet werden, bei Druckerniedrigung ebenfalls Gitterparameter festzulegen, um im Vergleich mit einer zweiten Messung an einem Kristall (2) Unterschiede im Verhalten der Gitterparameter in Abhängigkeit vom Reaktionsweg, den der Kristall durchlaufen hat zu bestimmen. Desweiteren soll ein Versuch mit Kristall (2) einen weiteren Hinweis geben, inwieweit die Phasenumwandlung bei ca. 0.8 GPa kinetisch faßbar ist.

Neben der Bestimmung von Gitterkonstanten ist geplant am Kristall (1) Datensätze bezügl. der $2 \times 2 \times 2$ Überstruktur bei verschiedenen Drücken zu messen. Der Meßbereich in θ und die entsprechenden hkl entsprechen den Werten aus den Testmessungen. Damit ist es möglich, für verschiedene Drücke die Abhängigkeit repräsentativer Überstrukturreflexe vom Druck darzustellen und mit Hilfe von Verfeinerungen der $1 \times 1 \times 2$ Überstruktur eine erste strukturelle Interpretation der Hochdruck-Phase I zu geben.

In einem weiteren Schritt erfolgt die Aufnahme eines vollständigen Datensatzes an einem Kristall, der die metastabile Hochdruck-Phase I besitzt (Kristall (2)). Diese Messung bezieht sich auf die $3 \times 3 \times 2$ Überstruktur und dient als Grundlage zur Erarbeitung eines Strukturmodells für die HI-Phase. Strukturverfeinerungen in der $3 \times 3 \times 2$ Überstruktur sind auf Grund der hohen Anzahl von Parametern, die man für die Beschreibung der HI-Phase benötigt, ausgeschlossen, doch ist es möglich eine Verfeinerung der $1 \times 1 \times 2$ Überstruktur durchzuführen und mit den nicht verfeinerten a-Überstrukturreflexen mit Hilfe

des CHI-Quadrat-Tests weitere Informationen zur Struktur der HI-Phase und der Li-Ionen-Verteilung zu gewinnen.

In einem nächsten Experiment an einem Kristall (3) soll der Versuch unternommen werden, die Phasenumwandlung 2. Ordnung von der Normaldruck-Phase in die Hochdruck-Phase I kinetisch zu erfassen. Hierbei ist geplant den zeitlichen Verlauf der Gitterkonstanten festzulegen, neben einer zeitlich abhängigen Vermessung von charakteristischen Reflexgruppen. Anschließend wird die Druckabhängigkeit einiger α -Überstrukturreflexe bezügl. der $3 \times 3 \times 2$ Überstruktur bestimmt.

Die an verschiedenen Einkristallbruchstücken gewonnen Ergebnisse sollten vergleichbar sein, da alle Einkristallbruchstücke **demselden** Einkristall an entsprechender Stelle im Zentrum der Probe in einem Bereich von ca. 600 μm Durchmesser entnommen werden.

Kristall:	nach Druckerhöhung:	nach Drucksenkung:
(1)	 	
(2)		
(3)		

Tab. 17: Symbolik für die Darstellung der Meßergebnisse an drei verschiedenen Kristallen

Kristall:	Form:	Größe (μm):
(1)	Quader	120(5)x120(5)x55(1)
(2)	Quader	115(5)x125(5)x55(1)
(3)	Dreieck (gleichs.)	135(5) x 55(1)

Tab. 18: Kristallformen und Größen

2x2x2 Überstruktur:

Nr.	Druck (GPa)	Kristall	D.S./T.D.S.	Param.
/1/	10^{-4} [1]	(1)	D.S.	1
/2/	10^{-4} [2]	(1)	D.S.	1
/3/	0.33 [2]	(1)	D.S.	1
/4/	0.60 [2]	(3)	T.D.S	5
/5/	0.82 [2]	(1)	D.S.	1
/6/	1.45 [2]	(1)	D.S.	1
/7/	2.00 [2]	(1)	D.S.	1
/8/	10^{-4} [1]	(2)	D.S.	1

3x3x2 Überstruktur:

Nr.	Druck (GPa)	Kristall	D.S./T.D.S	Param.
/9/	0.60 [2]	(3)	T.D.S.	4
/10/	1.40 [2]	(3)	T.D.S.	4
/11/	1.70 [2]	(3)	T.D.S.	4
/12/	10^{-4} [1]	(2)	T.D.S.	2
/13/	10^{-4} [3]	(2)	D.S.	3

Tab. 19: Meßprogramm an β -Eukryptit-Einkristallen bezüglich der 2x2x2 und 3x3x2 Überstruktur.

[1] bedeutet Messung ohne Druckzelle, aber Vermessung des mit Druckzelle zugänglichen reziproken Raumes.

[2] bedeutet Messung mit Druckzelle.

[3] bedeutet Messung ohne Druckzelle und ohne vorgegebene geometrische Einschränkungen durch eine Druckzelle.

D.S. bedeutet vollständige Datensammlung bis zu einem maximalen $\sin\theta/\lambda$ -Wert.

T.D.S bedeutet Teildatensammlung, z.B. Vermessung von ausgewählten Reflexen, siehe Param. 4 u. 5.

/4/ Zeitabhängige Vermessung von Teildatensätzen (Kinetik).

/4/,/5/ Es werden immer die Friedelpaare der angegebenen Reflexe gemessen.

Parameter:

<u>1.</u>	I	$4^{\circ}-30^{\circ} \theta$	HSR	$-14 \leq h \leq 14$ $-14 \leq k \leq 14$ $-15 \leq l \leq 0$	$\sin \theta / \lambda = 0.7$
	II	$4^{\circ}-10^{\circ} \theta$	CÜSR, AÜSR, WÜSR	$-5 \leq h \leq 5$ $-5 \leq k \leq 5$ $-5 \leq l \leq 0$	$\sin \theta / \lambda = 0.24$
	III	$10^{\circ}-30^{\circ} \theta$	AÜSR	$0 \leq h \leq 14$ $0 \leq k \leq 14$ $0 \leq l \leq 15$	$\sin \theta / \lambda = 0.7$
	zu III: es werden nur ausgewählte AÜSR vermessen (siehe Testmessungen).				
<u>2.</u>	II	$4^{\circ}-30^{\circ} \theta$	CÜSR, AÜSR	$-9 \leq h \leq 9$ $-9 \leq k \leq 9$ $-7 \leq l \leq 0$	$\sin \theta / \lambda = 0.70$
<u>3.</u>	I	$1^{\circ}-30^{\circ} \theta$	HSR	$-22 \leq h \leq 22$ $-22 \leq k \leq 22$ $-15 \leq l \leq 0$	$\sin \theta / \lambda = 0.70$
	II	$1^{\circ}-13^{\circ} \theta$	CÜSR, AÜSR	$-9 \leq h \leq 9$ $-9 \leq k \leq 9$ $-7 \leq l \leq 0$	$\sin \theta / \lambda = 0.30$
<u>4.</u>	I	$1^{\circ}-30^{\circ} \theta$	HSR	(066), (364)	
	II	$1^{\circ}-13^{\circ} \theta$	CÜSR	(003), (031)	
	III	$1^{\circ}-13^{\circ} \theta$	AÜSR	(345), (345), (325), (325), (315), (315), (315), (315), (313), (023), (023)	
<u>5.</u>	I	$1^{\circ}-30^{\circ} \theta$	HSR	(244)	
	II	$1^{\circ}-10^{\circ} \theta$	CÜSR	(003), (021)	
	III	$1^{\circ}-10^{\circ} \theta$	AÜSR	(103), (113)	

Tab. 20: Parameter für die Aufnahme von Datensammlungen ($\sin \theta / \lambda$ in $\text{\AA}^{-1}$)

VI. VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. UNTERSUCHUNGEN AN EINKRISTALLEN

1.1 Gitterkonstanten als Funktion des Druckes

Gitterkonstanten unter Druck wurden an zwei Kristallen bestimmt. Für Kristall (1) wurden nicht nur bei Druckerhöhung sondern auch bei Drucksenkung nach Überschreiten der Phasengrenze bei 2.29 GPa Gitterparameter festgelegt. Diese Parameter sind teilweise mit einem etwas größeren Fehler behaftet, da der Kristall durch die Phasenumwandlung 1. Ordnung stark gestört wurde und die Reflexprofile eine um den Faktor 2 größere Halbwertsbreite aufwiesen als vor Überschreiten der Phasengrenze. Dies war für die schlechtere Reflexzentrierung verantwortlich und damit für die etwas größeren Fehler.

Mit Kristall (2) wurde die Phasengrenze nicht überschritten, um eventuelle metastabile Veränderungen der Probe durch die Phasentransformation in die HII-Phase bei 2.29 GPa u.U. bereits am veränderten Verhalten der Gitterkonstanten bei der Drucksenkung zu erkennen.

Sämtliche Gitterkonstanten konnten ohne Vorgabe der Kristallsymmetrie aus 25 Reflexen verfeinert werden, sodaß für die a-Gitterkonstante ein gemittelter Wert $\bar{a}$ errechnet wurde. Dies gilt auch für die hexagonal beschriebene $\bar{a}$ -Gitterkonstante der HI-Phase.

Druck P (GPa)	$\bar{a}$ (Å)	c (Å)	V (Å ³)
10 ⁻⁴ [1]	10.493(3)	11.188(5)	1066(1)
10 ⁻⁴ [2]	10.494(5)	11.185(6)	1067(2)
0.33	10.482(5)	11.166(5)	1062(2)
	Phasenumwandlung 2. Ordnung		
0.82	10.464(3)	11.102(7)	1053(1)
1.45	10.440(6)	11.062(3)	1045(2)
2.0	10.427(6)	11.030(4)	1039(2)
2.45	HII-Phase		
1.67	10.43(1)	11.038(4)	1040(4)
0.99	10.455(9)	11.086(4)	1049(2)
0.61	10.468(9)	11.117(4)	1054(3)
10 ⁻⁴ [2]	10.49(1)	11.141(3)	1061(4)

Tab. 21: Gitterparameter für Kristall (1) bezügl. der 2x2x2 Überstruktur.

Druck P (GPa)	$\bar{a}$ (Å)	c (Å)	V (Å ³)
10 ⁻⁴ [2]	10.489(4)	11.180(4)	1065(1)
0.7	10.469(2)	11.141(6)	1057(1)
	Phasenumwandlung 2. Ordnung		
0.7	10.465(2)	11.113(6)	1055(1)
1.31	10.448(2)	11.074(6)	1048(1)
1.62	10.437(2)	11.049(6)	1043(2)
1.13	10.449(2)	11.081(5)	1048(1)
0.53	10.469(2)	11.116(6)	1055(1)
10 ⁻⁴ [1]	10.485(4)	11.149(3)	1062(1)

Tab. 22: Gitterparameter für Kristall (2) bezügl. der 2x2x2 Überstruktur.

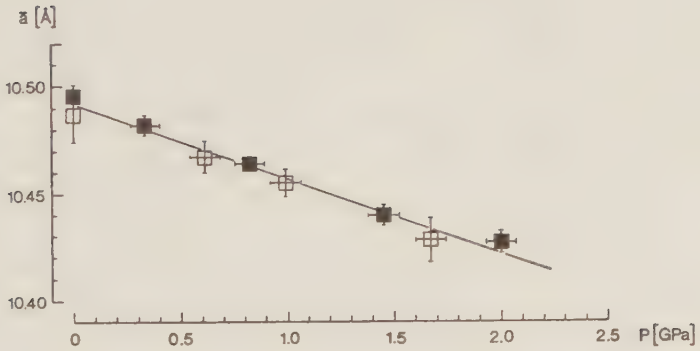


Abb. 30: Verlauf der a -Gitterkonstanten als Funktion vom Druck (Kristall (1)).

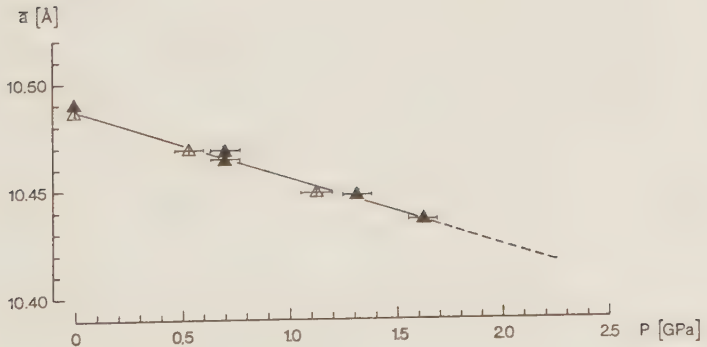


Abb. 31: Verlauf der a -Gitterkonstanten als Funktion vom Druck (Kristall (2)).

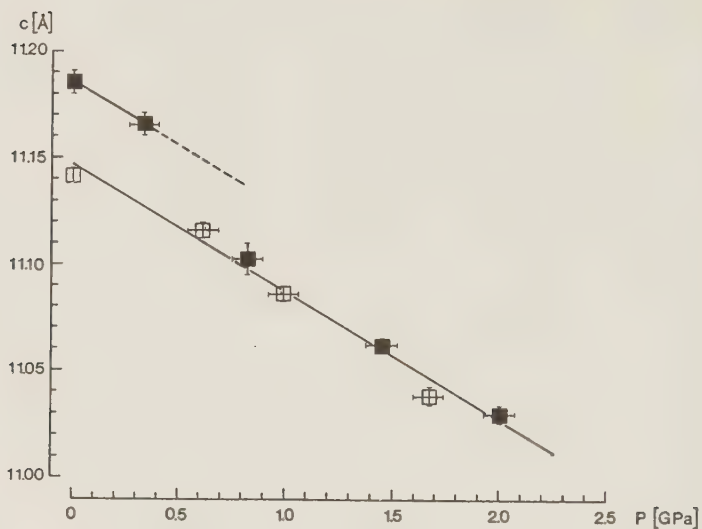


Abb. 32: Verlauf der c -Gitterkonstanten als Funktion vom Druck (Kristall (1)).

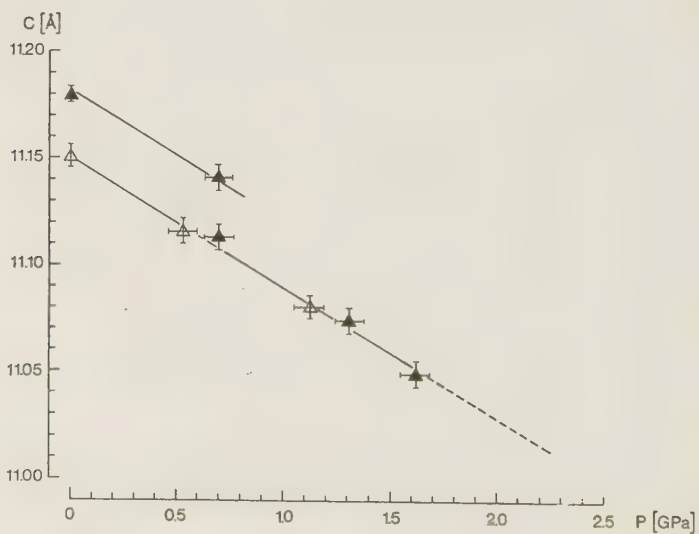


Abb. 33: Verlauf der c -Gitterkonstanten als Funktion vom Druck (Kristall (2)).

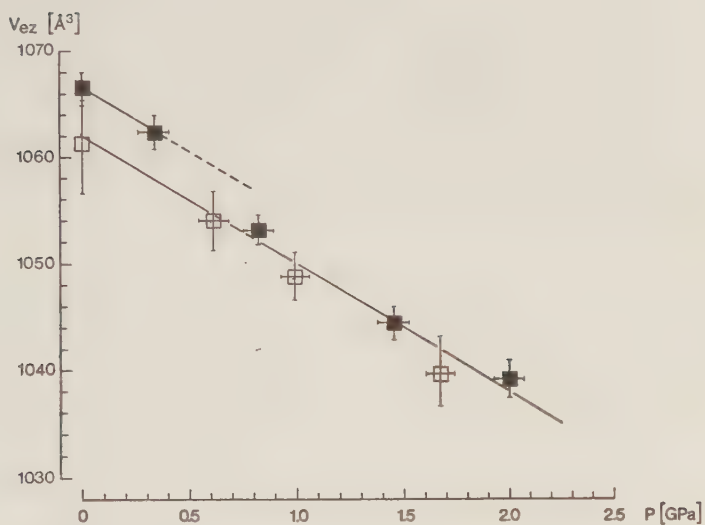


Abb. 34: Verlauf des Volumens der Elementarzelle als Funktion vom Druck (Kristall (1))

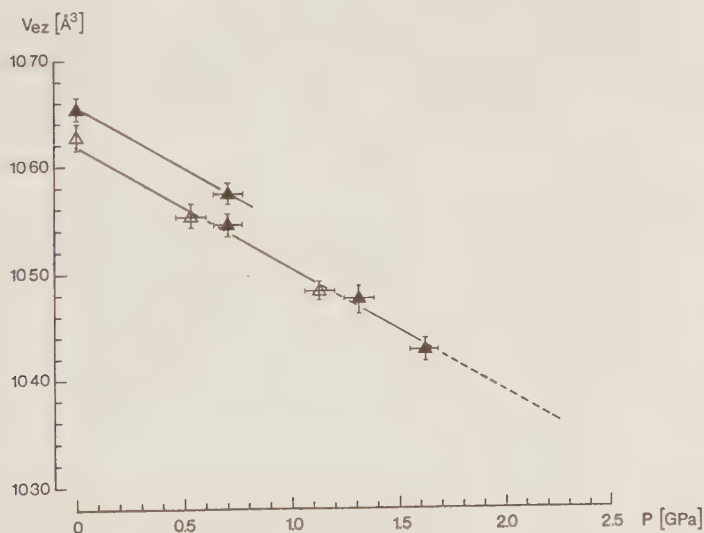


Abb. 35: Verlauf des Volumens der Elementarzelle als Funktion vom Druck (Kristall (2)).

Abb. 32 und Abb. 33 zeigen einen Sprung in der c-Gitterkonstanten bei Druckerhöhung in einem Druckbereich zwischen 0.33 und 0.7 GPa. In der a-Gitterkonstanten treten keine diskreten Veränderungen auf. Dies führt zu einem Volumensprung in der Größenordnung von einem halben Volumenprozent und legt eine Phasenumwandlung 2. Ordnung nahe, die i.a. mit einer Volumenänderung in dieser Größenordnung einhergeht.

Auf Grund eines Defektes am Hochspannungstank des CAD4 wurde der Kristall (1) über einen Zeitraum von 4 Wochen bei einem Druck von 0.33 GPa gehalten. Es kann heute nicht mehr geklärt werden, ob der Kristall (1) nach den 4 Wochen in die HI-Phase umgewandelt war, oder ob eine sehr schnelle Reaktion bei 0.82 GPa stattfand, da nach dieser Zeit eine erneute Gitterkonstantenbestimmung bei 0.33 GPa nicht mehr durchgeführt wurde. Eine Umwandlung bei diesem niedrigeren Druck ist bei dieser relativ langen Zeit unter Druck nicht auszuschließen.

Genauere Beobachtungen am Kristall (2) zeigten durch Vermessung von Gitterparametern und einem kleinen Teildatensatz, bestehend aus charakteristischen Reflexen aller Reflexklassen, daß die Phasenumwandlung in die HI-Phase bei einem konstanten Druck von 0.7 GPa bereits innerhalb von 36 h abgelaufen ist.

Es ist zu erwarten, daß eine zunehmende Überschreitung der Phasengrenze, d.h. höherer Druck, eine Umwandlung in die HI-Phase beschleunigt. Diese Vermutung ist die Grundlage für kinetische Untersuchungen.

GITTERKONSTANTE $\bar{a}$

<u>Kristall (1)</u>		<u>Kristall (2)</u>	
Geradensteigung :	-0.035(2)	-0.031(2)	$\text{\AA}/\text{GPa}$
$\bar{a}$ ($P=10^{-4}$ GPa) :	10.492(3)	10.487(2)	$\text{\AA}$
$\bar{a}$ ($P=2.25$ GPa) :	10.413	10.417	$\text{\AA}$
Korrelationsk. :	-0.995	-0.992	

GITTERKONSTANTE c

<u>Kristall (1)</u>		<u>Kristall (2)</u>	
Geradensteigung :	-0.060(3)	-0.061(3)	$\text{\AA}/\text{GPa}$
c ($P=10^{-4}$ GPa) :	11.147(5)	11.151(3)	$\text{\AA}$
c ($P=2.25$ GPa) :	11.012	11.014	$\text{\AA}$
Korrelationsk. :	-0.991	-0.996	

VOLUMEN DER ELEMENTARZELLE V_{ez}

<u>Kristall (1)</u>		<u>Kristall (2)</u>	
Geradensteigung :	-11.6(6)	-11.5(8)	$\text{\AA}^3/\text{GPa}$
c ($P=10^{-4}$ GPa) :	1061(1)	1061.9(8)	$\text{\AA}^3$
c ($P=2.25$ GPa) :	1035.1	1036.1	$\text{\AA}^3$
Korrelationsk. :	-0.991	-0.991	

Tab. 23: Vergleich der Parameter für die angepaßten Geraden an Gitterkonstanten und Volumen der Elementarzelle der HI-Phase.

Um einen Vergleich zwischen den für Kristall (1) und (2) gemessenen Daten herzustellen, wurden die Parameter der jeweiligen Ausgleichsgeraden in Tab. 23 gegenübergestellt. Die aufgelisteten Werte beziehen sich nur auf die HI-Phase. In Tab. 23 zeigt sich die Äquivalenz der an beiden Kristallen gemessenen Daten. Der Unterschied im Absolutbetrag der Gitterkonstantenänderung in c bei der Phasentransformation in die HI-Phase ist bei Berücksichtigung der Fehler in der c -Gitterkonstanten, die an

der Normaldruck-Phase bestimmt wurden, zu vernachlässigen.

Es sind für die Normaldruck-Phase nur zwei Messungen bei verschiedenen Drücken durchgeführt worden. Man erkennt jedoch aus den Abb. 32 und Abb. 33, daß die Änderungen der Gitterparameter der N-Phase mit dem Druck den Änderungen der HI-Phase innerhalb der Fehlergrenzen entsprechen.

Aus der Tab. 23 ergibt sich somit bei der Phasentransformation in die HI-Phase eine mittlere Gitterkonstantenänderung in c von $0.035(4)$ Å. Dies entspricht einer Volumenreduktion von $4.3(9)$ Å³, d.h. das Volumen der Elementarzelle verringert sich um ca. 0.4 %.

Aus dem Verhältnis der Steigungen für die Ausgleichsgeraden der Gitterkonstanten c und a ergibt sich ein Verhältnis von 1.8 : 1, d.h. die c -Gitterkonstante ist um 1.8 mal kompressibler als die a -Gitterkonstante.

Im Vergleich zu α -Quarz (d'AMOUR, DENNER and SCHULZ, 1978) weist die c -Achse von β -Eukryptit die gleiche Kompressibilität auf. Im β -Eukryptit sind die AlO_4 - und SiO_4 -Tetraeder analog zum α -Quarz schraubenförmig // c angeordnet.

Die Kompressibilität der a -Achse ist demgegenüber bis zu einem Druck von 2.29 GPa absolut um 1.4 % geringer. Dies könnte dadurch erklärt werden, daß β -Eukryptit nach MEGAW (1973) einen Kipp-Winkel von nur max. 8° besitzt (Abb. 36), sowie eine parallel a fast lineare Anordnung von Si- oder Al-Atomen. Dies stabilisiert die Tetraederketten // a und führt vermutlich zu einer schlechteren Kompressibilität in dieser Richtung, als die, die α -Quarz mit einem Kippwinkel von 16° besitzt. Genaue Ergebnisse können aber nur aus Strukturuntersuchungen unter Druck an den entsprechenden Überstrukturen erhalten werden.

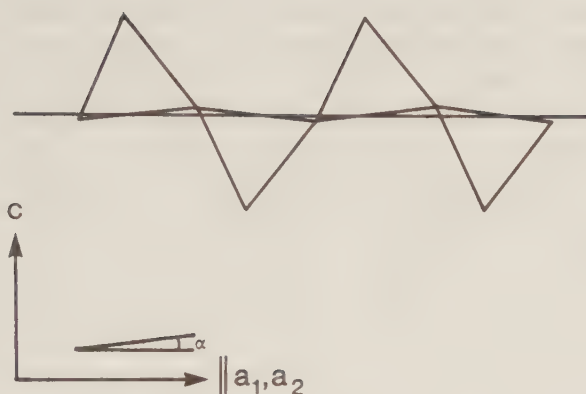


Abb. 36: Kipp-Winkel ($\alpha=8^\circ$) schematisch, von β -Eukryptit $P=10^{-4}$ GPa, nach Daten von TSCHERRY, SCHULZ and LAVES (1972).

1.1.1 Isothermer Kompressionsmodul der HI-Phase.

Der isotherme Kompressionsmodul eines Kristalls lässt sich mit Hilfe der Murnaghan Gleichung ermitteln (MURNAGHAN, 1944):

$$P = \frac{K_0}{K'_0} \left[\left[\frac{V_0}{V} \right]^{K'_0} - 1 \right] \quad F(13)$$

P = Druck in GPa

K_0 = isothermer Kompressionsmodul in GPa

$K_0 = (\delta K_0 / \delta P)$ bei konstanter Temperatur, wird i.a. für Oxide nach LIU, BASSETT and TAKAHASHI (1974) gleich 4 gesetzt.

V_0 = Volumen der Elementarzelle bei $P = 10^{-4}$ GPa

V = Volumen der Elementarzelle bei einem Druck P

Hiermit ergibt sich aus den in Tab. 21 und 22 angegebenen Volumen der Elementarzelle in Abhängigkeit vom Druck ein Kompressionsmodul für β -Eukryptit von $K_O = 87(1)$ GPa.

	Tiefquarz	β -Eukryptit	Coesit
K_O (GPa)	36.5(9)	87(1)	96.0(3)
K_O	5.9(4)	4.0	8.4(1.9)
Lit.	d'AMOUR et al., 1979	diese Arbeit	LEVIEN et al., 1981

Tab. 24: Vergleich des Kompressionsmoduls von Tiefquarz, β -Eukryptit und Coesit.

Damit besitzt β -Eukryptit einen relativ hohen Kompressionsmodul, der in der Größenordnung dem des Coesits, einer Hochdruckmodifikation des SiO_2 , entspricht, d.h. es sind nur geringe strukturelle Änderungen am β -Eukryptit unter Druck zu erwarten.

1.2 Überstruktureffekte als Funktion des Druckes

Voraussetzung für die Vergleichbarkeit von Überstruktureffekten aus verschiedenen Datensammlungen in Abhängigkeit vom Druck ist eine gleichmäßige Primärstrahlintensität bei gleichbleibenden Absorptionsverhältnissen. Die erste Bedingung war für die hier beschriebenen Versuche nicht erfüllt. Zwischen der Vermessung der verschiedenen Datensätze gab es Schwankungen in der Primärstrahlintensität von bis zu 50 %. Dies wurde durch einen defekten Hochspannungstank des CAD4 und alternde Röntgenröhren verursacht. Es war deshalb notwendig, eine interne Skalierung einzuführen, die die Intensitäten von Reflexen aus verschiedenen Datensätzen vergleichbar machte. Die Skalierung erfolgte auf 10^5 Impulse des in allen Mes-

sungen benutzten Intensitätskontrollreflexes $2\bar{4}4$, wobei jeder Reflexe auf die gleiche Meßzeit normiert wurde. Eine Abschätzung, inwieweit die Intensität der Hauptstrukturreflexe vom Druck abhängig ist, konnte dadurch geklärt werden, daß man den Quotienten aus der Intensität von zwei starken Hauptstrukturreflexe als Funktion vom Druck auftrug.

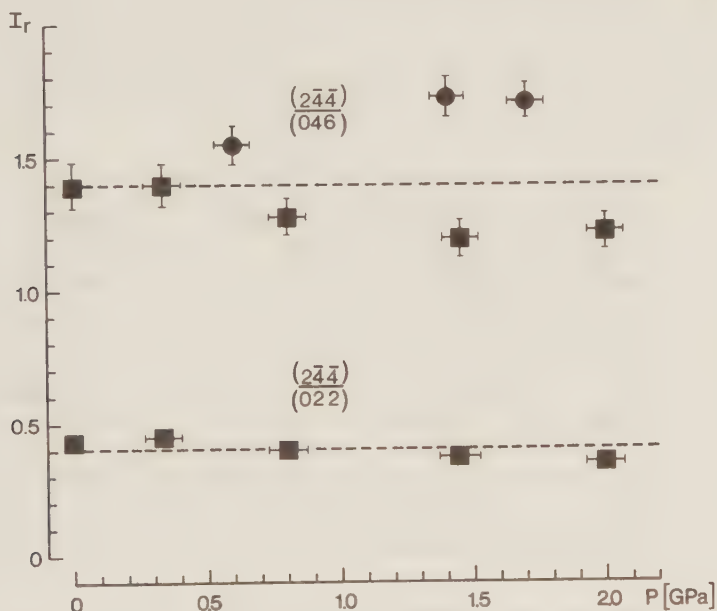


Abb. 37: Verlauf der Intensitätsquotienten zweier Hauptstrukturreflexe ($2\bar{4}4/046$ und $2\bar{4}4/022$) als Funktion vom Druck.

■ Kristall (1), ● Kristall (3)

Im ersten Fall ($2\bar{4}4/046$) ergeben sich die eingezeichneten Meßpunkte aus den Messungen an Kristall (1) und (3), während beim zweiten Fall ($2\bar{4}4/022$) nur Ergebnisse aus Messungen am Kristall (1) benutzt wurden, da bei der Vermessung des Kristalls (3) als Funktion vom Druck der

(046) Reflex nicht registriert wurde.

Für den ersten Fall erkennt man eine größere Streuung um den Mittelwert, als die Standardabweichung erlaubt, was einen Hinweis auf systematische Fehler bei der Skalierung geben könnte. Im zweiten Fall erhält man einen guten linearen Verlauf, d.h. die Intensität der verwendeten Hauptstrukturreflexe ist in erster Näherung unabhängig vom Druck. Es erscheint damit zulässig den (244) Hauptstrukturreflexe als internen Standard zu benutzen.

Damit ist eine Analyse der Überstrukturreflexe als Funktion vom Druck möglich.

In Abb. 38 ist die Intensität des (003) Reflexes als Funktion vom Druck aufgetragen. Die Meßergebnisse stammen aus der Untersuchung der Kristalle (1), (2) und (3), was durch die verschiedene Symbolik der Meßpunkte angezeigt wird. Messungen am Kristall (1) zeigen eine qualitative Analogie zum Verhalten der c-Gitterkonstanten unter Druck. Es erfolgte eine sprunghafte Intensitätsabnahme bei der Phasenumwandlung, die zwischen einem Druck von 0.3 und 0.82 GPa auftrat, sowie ein linearer Intensitätsabfall bei weiterer Druckerhöhung bis zur Phasengrenze zur HII-Phase. Der (003) Reflex besitzt dann noch 65 % der Anfangsintensität. Parallel hierzu, unterhalb der aus Kristall (1) bestimmten Kurve, verläuft eine Gerade, die durch Messungen am Kristall (3) gewonnen wurde. Diese Abweichungen könnten durch systematische Fehler, z.B. in der Absorptionskorrektur oder der Skalierung, hervorgerufen worden sein. Messungen an Kristall (2) zeigten eine Reflexintensität, die in der Größenordnung dessen liegt, was durch Extrapolation der beiden Geraden in Richtung auf Normaldruck zu erwarten wäre. Die Ergebnisse aus den Messungen an 3 Kristallen sind in erster Näherung konsistent.

Zur Intensität des (003) Reflexes tragen alle Atomsorten in der Elementarzelle bei. Somit ist eine Interpretation

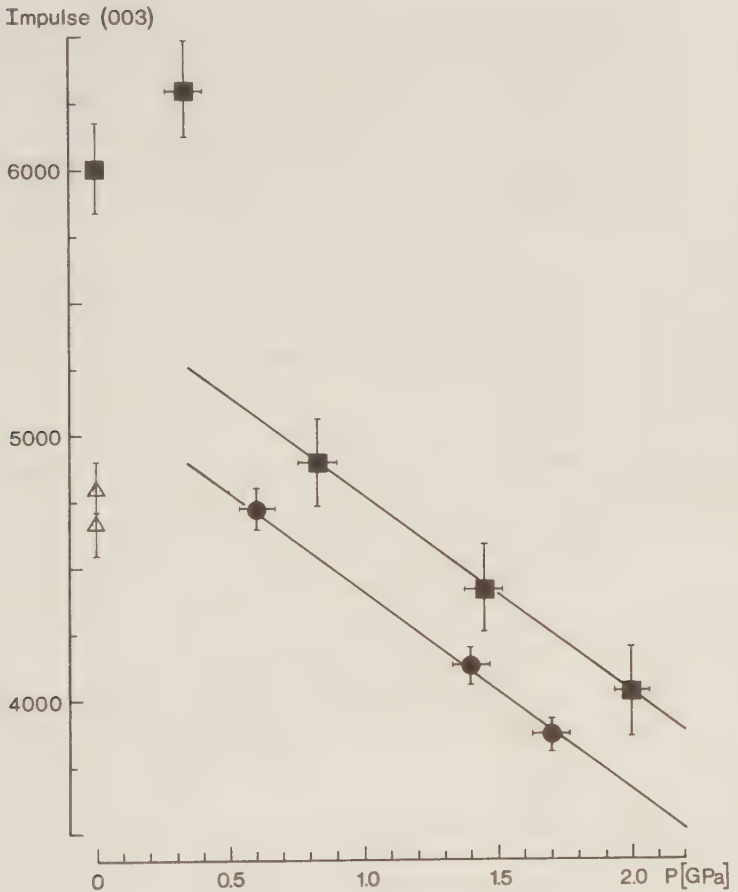


Abb. 38: Intensität des (003) c-Überstrukturreflexes als Funktion vom Druck.

■ Kristall (1), △ Kristall (2), ● Kristall (3)

des Strukturverhaltens unter Druck an Hand eines Reflexes sehr gewagt, da es sich bei der Intensitätsänderung unter Druck um ein Zusammenwirken aus der Änderung der Li-Ionen-Verteilung, Veränderungen in der Sauerstoffpackung und der schichtweisen Anordnung der Al/Si-Kationen handeln könnte.

Wie aus Abb. 39 ersichtlich, ist die Intensität des (021) Reflexes unabhängig vom Druck.

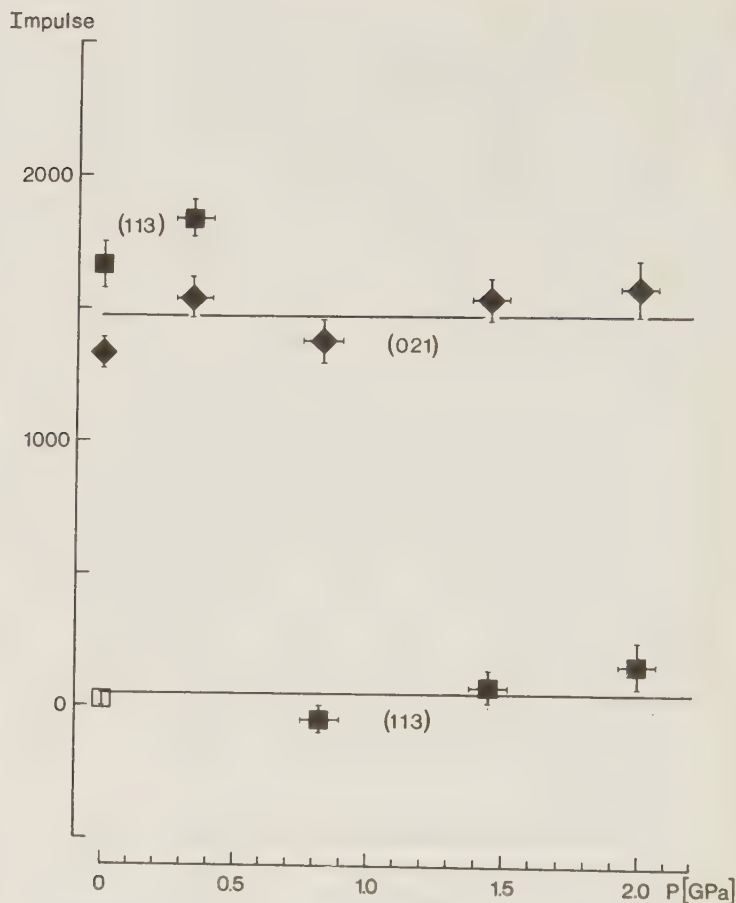


Abb. 39: Intensität des (021) und (113) Reflexes als Funktion vom Druck. ■, ◆, □ Kristall (1)

Zu seiner Intensität tragen die Li-Ionen nicht bei, wie sich aus den Reflexbedingungen der R.G. $P6_422$ ergibt, da in jedem Falle h oder k ungerade oder $l=3n$ sein muß, um einen Streubeitrag von Li zu erhalten.

Das Verhalten der Intensität des (113) Reflexes ist charakteristisch für alle a -Überstrukturreflexe, die durch einen Streubeitrag von Li-Ionen dominiert werden. Diese

Reflexe verschwinden unter Druck nach der Phasenumwandlung in die HI-Phase und bleiben auch bei höheren Drücken ausgelöscht. Für diese Reflexe treten a-Überstrukturreflexe bezüglich einer $3 \times 3 \times 2$ Überstruktur auf, deren Verlauf als Funktion vom Druck in Abb. 40 für die drei stärksten a-Überstrukturreflexe aufgetragen wurde.

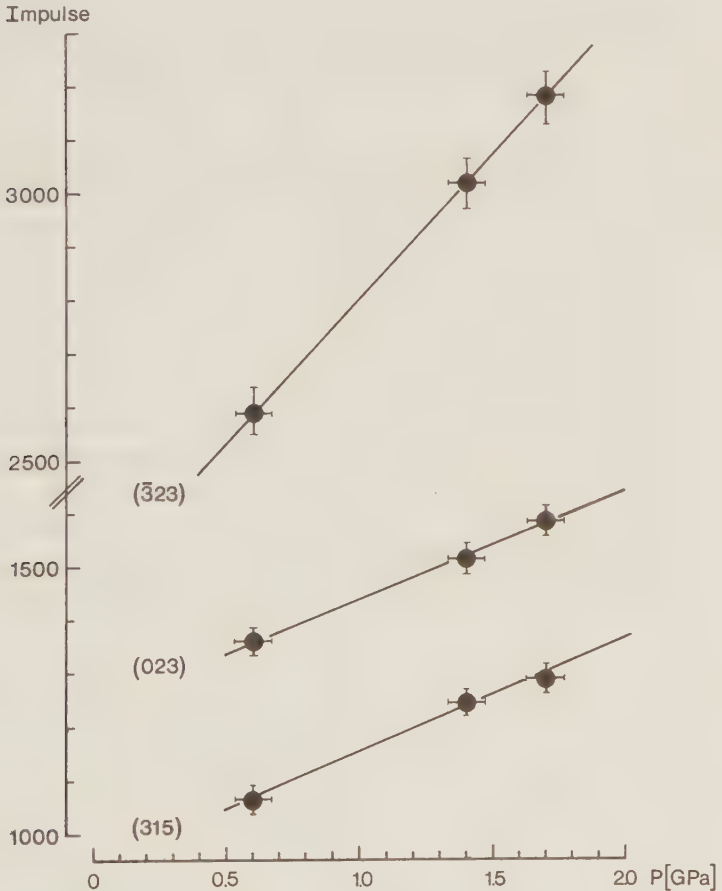


Abb. 40: Verlauf der a-Überstrukturreflexe der HI-Phase als Funktion vom Druck. ● Kristall (3)

Auffällig ist die Zunahme der Intensität der a-Über-

strukturreflexe mit dem Druck, die durch eine zunehmende displazive Veränderung des Gerüsts bis zur Phasenumwandlung bei 2.29 GPa erklärt werden könnte. Das Gerüst geht bei o.g. Druck in eine neue Struktur über, wobei es zu einer Änderung der Bindungen in 1. Koordination kommt, wie optische Untersuchungen nahelegten.

1.3 Vergleich der bei 0.33 (N-Phase) und 0.82 GPa (HI-Phase) gemessenen Datensätze.

Eine Analyse der beiden Datensätze, die vor und nach der Transformation in die HI-Phase gemessen wurden, zeigte, daß bei einem Druck von 0.82 GPa keine a-Überstrukturreflexe mehr vorhanden waren mit Ausnahme eines einzigen gemittelten Reflexes, der bei hexagonaler Mittelung der Daten eine Intensität von $3.3\sigma(I)$ besitzt. Eine Aufspaltung der Reflexe an den entsprechenden Orten des reziproken Gitters konnte durch Profilmessungen am CAD4 nicht nachgewiesen werden. Dies bestätigte die Ergebnisse aus Filmaufnahmen und das in Kapitel V. 1.2 beschriebene Verhalten der Überstrukturreflexe in Abhängigkeit vom Druck. Es konnten weder signifikante Restintensitäten noch Aufspaltungen für a-Überstrukturreflexe bezüglich der $2 \times 2 \times 2$ Überstruktur gemessen werden.

Eine genauere Analyse des bei 0.82 GPa gemessenen Datensatzes zeigt im Vergleich mit den bei 0.33 GPa gemessenen Daten in der $2 \times 2 \times 2$ Überstruktur nicht nur ein Verschwinden der a-Überstrukturreflexe, sondern auch einen deutlichen Intensitätsverlust der c-Überstrukturreflexe (Tab. 26). Bei Drücken ab einschl. 0.82 GPa sind nur noch 5 c-Überstrukturreflexe vorhanden, die eine Intensität von mehr als $3\sigma(I)$ besitzen, davon besitzen nur 2 Reflexe ((003) , (021)) eine Intensität größer als $10\sigma(I)$. Mit dieser geringen Überbestimmung ist eine Verfeinerung der $1 \times 1 \times 2$ Überstruktur der unter Druck gemessenen Daten kritisch. Die Untersuchung des Daten-

	HSR	CUSR	AUSR
M/S	79/457	23/104	51/296
>	55	9,2,2	17,3,2
<	24	14	34
%	30.4	60.8	66.6
$R_1^G(\%)$	12.2	27.2	26.4
Q_+^+	0.75 3.53 1.25	0.3 1.35 1.70	0.6 1.40 1.40

Tab. 25: Intensitätsverhältnisse bei hexagonaler Mittelung P = 0.33 GPa (Kristall (1)).

	HSR	CUSR	AUSR
M/S	90/486	23/100	49/262
>	61	5,2,1	1 (3.3)
<	29	18	48
%	32.2	78.3	98.3
$R_1^G(\%)$	10.2	21.0	92.6
Q_+^+	0.75 3.14 1.25	0.0 0.73 2.1	0.0 2.65 2.13

Tab. 26: Intensitätsverhältnisse bei hexagonaler Mittelung P = 0.82 GPa (Kristall (1)).

	HSR	CUSR	AUSR
M/S	108/486	25/100	58/262
>	74	4,2,1	0
<	34	21	58
%	31.0	84.0	100.0
$R_1^G(\%)$	7.7	12.5	94.5
Q_+^+	0.74 2.08 1.26	0.0 0.70 2.5	0.0 6.16 3.45

Tab. 27: Intensitätsverhältnisse bei rhombischer Mittelung I.Orientierung, P = 0.82 GPa (Kristall (1)).

M/S Anzahl aller gemittelten / gemessenen Reflexe
 > Anzahl aller Reflexe größer als 3, 10, 20σ(I).
 (Wird nur ein Zahlenwert aufgeführt, so bezieht

- sich dieser immer auf $3\sigma(I)$.
- < Anzahl aller Reflexe kleiner als $3\sigma(I)$
- % Prozentualer Anteil aller Reflexe kleiner als $3\sigma(I)$
- R_I^G Gewichteter interner R-Wert für alle Reflexe in Prozent.
- Q_{-}^{+} Q minus $3\sigma(Q)$, Q , Q plus $3\sigma(Q)$

satzes der **ohne** Druckzelle bezügl. der $3 \times 3 \times 2$ Überstruktur an der metastabilen HI-Phase gemessen wurde, sollte differenziertere Hinweise zum Strukturverhalten von β -Eukryptit unter Druck geben.

1.4 Beschreibung der HI-Phase

1.4.1 Symmetriestimmung der Intensitätsverteilung

Ein besserer Zugang zur neuen HI-Phase ist über den am Kristall (2) gemessenen Datensatz Nr./13/ möglich, der im Folgenden analysiert wird, um Rückschlüsse auf die Struktur der HI-Phase zu erhalten.

Dieser Datensatz wurde hierfür wiederum in Reflexklassen aufgeteilt, mit denen dann ein CHI-Quadrat-Test für verschiedene Symmetrien durchgeführt wurde. In einem ersten Versuch wurde die Mittelung der Intensitäten mit

	HSR	CDSR	AÜSR
M/S	106/1477	14/140	57/1060
>	104	11	30
<	2	3	27
%	1.9	21.4	47.0
$R_I^G(\%)$	8.5	12.4	81.7
Q_{-}^{+}	0.89 10.2 1.11	0.62 3.63 1.38	0.87 115.18 1.13

Tab. 28: Intensitätsverhältnisse bei hexagonaler Mittelung (Kristall (2)).

hexagonaler Symmetrie in der $3 \times 3 \times 2$ Überstruktur durchgeführt. Dies lieferte äußerst unbefriedigende Ergebnisse (Tab. 28), besonders für die a-Überstrukturreflexe.

Deshalb wurde durch Symmetriereduktion aus der Raumgruppe $P6_422$ die niedersymmetrische Raumgruppe $C222$ abgeleitet (Abb. 29, Seite 74).

Für die Beschreibung der $3 \times 3 \times 2$ Überstruktur gibt es dann drei verschiedene Möglichkeiten, die rhombische Zelle zu orientieren. Die verschiedenen Orientierungsmöglichkeiten sind in Abb. 41 dargestellt (vgl. Abb. 29).

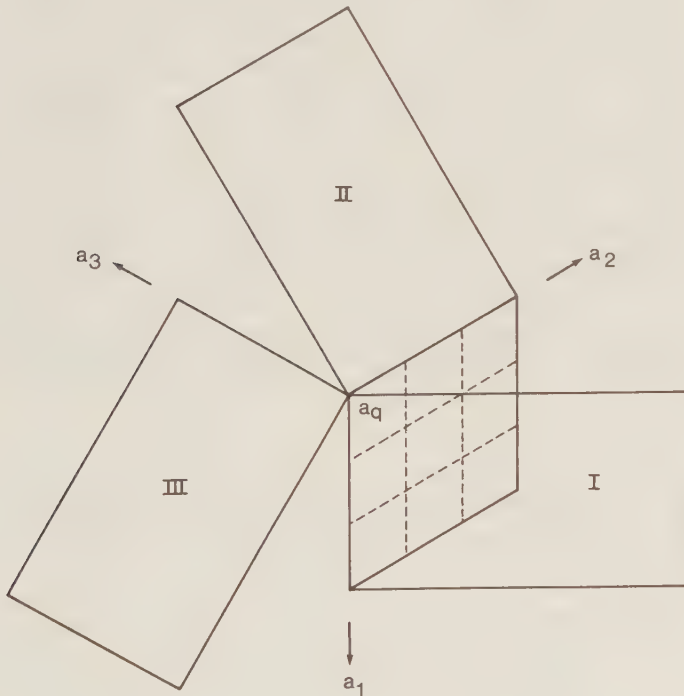


Abb. 41: Drei (I, II, III) verschiedene Möglichkeiten der Orientierung einer rhombischen Elementarzelle im hexag. Koordinatensystem, a_q = a-quarz

Für diese drei Orientierungen wurde jeweils in Abhängigkeit von Reflexklassen ein CHI-Quadrat-Test durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 29 bis 31 zusammengefaßt.

	HSR	CDSR	AÜSR
M/S	245/1477	25/140	146/1060
>	240	22,17,9	75,64,40
<	5	3	71
%	2.0	12.0	48.6
$R_1^G(\%)$	2.6	8.1	9.0
Q_-^+	0.88 0.98 1.12	0.60 1.82 1.40	0.86 1.15 1.14

Tab. 29: Intensitätsverhältnisse bei rhombischer Mitteilung in I. Orientierung (Kristall (2)).

	HSR	CDSR	AÜSR
M/S	245/1477	25/140	146/1060
>	241	22	76
<	4	3	70
%	1.7	12.0	47.9
$R_1^G(\%)$	8.5	12.2	83.2
Q_-^+	0.88 8.88 1.12	0.60 3.29 1.40	0.86 82.12 1.14

Tab. 30: Intensitätsverhältnisse bei rhombischer Mitteilung in II. Orientierung (Kristall (2)).

	HSR	CDSR	AÜSR
M/S	245/1477	25/140	146/1060
>	240	22	78
<	5	3	67
%	2.0	12.0	45.9
$R_1^G(\%)$	8.3	12.3	81.0
Q_-^+	0.88 8.51 1.12	0.60 3.47 1.40	0.86 78.55 1.14

Tab. 31: Intensitätsverhältnisse bei rhombischer Mitteilung in III. Orientierung (Kristall (2)).

Der Vergleich der Ergebnisse aus dem Test zeigt, daß der CHI-Quadrat-Test nur für die erste rhombische Orientierung ein gutes Resultat liefert, wie man aus den Werten für Q_-^+ und $R_{\frac{1}{2}}^G$ sieht. Die Struktur wird in dieser Aufstellung näher beschrieben.

1.4.1.1 In der Raumgruppe $P6_422$ verbotene Reflexe.

In der Raumgruppe $P6_422$ sind Reflexe vom Typ (001) mit $l \neq 3n$ verboten. In Tab. 32 sind die relativen Intensitäten einiger dieser Reflexe vor und nach der Phasenumwandlung in die HI-Phase gegenübergestellt. Diese Daten konnten wegen der geringen Intensität der Reflexe zuverlässig nur aus Messungen ohne Druckzelle, d.h. Messungen am Kristall (1) /1/ und Kristall (2) /13/, erhalten werden.

Messungen unter Druck ergaben keine Intensität größer als $1\sigma(I)$ mit Ausnahme des Reflexes (008), der bei 1.45 GPa eine Intensität von $2.1\sigma(I)$ aufwies. Hieraus ist nicht zu entscheiden, ob die in $P6_422$ verbotenen Reflexe unter Druck vorhanden sind, da diese äußerst schwachen Hauptstrukturreflexe durch den relativ hohen Untergrund der Druckzelle überlagert sein könnten.

h k l	Kristall (1)	Kristall (2)
	N-Phase ($I/\sigma(I)$)	HI-Phase ($I/\sigma(I)$)
0 0 14	-0.9	11.5
0 0 10	0.2	15.5
0 0 8	-1.3	9.1
0 0 5	-0.1	0.0
0 0 4	1.0	9.4

Tab. 32: Relative Intensitäten einiger in der Raumgruppe $P6_422$ verbotenen Reflexe

Wie aus Tab. 32 zu ersehen, zeigen die in $P6_422$ verbotenen Reflexe nach der Phasenumwandlung in die HI-Phase eine deutliche Intensität. Auffällig ist, daß der ungeradzahlige (005) Reflex keinen Intensitätsgewinn verzeichnen kann.

Das Auftreten der o.g. Hauptstruktureflexe ist in der Raumgruppe C222 erlaubt. Dies spricht ebenfalls für die Beschreibung der Struktur der HI-Phase in einer niedersymmetrischen Raumgruppe, wie z.B. die Beschreibung mit rhombischer Symmetrie in der Raumgruppe C222.

1.4.2 Beschreibung der Pseudo-Auslöschung

Eine Analyse aller Überstruktureflexe auf systematische Auslöschungen, die keine Raumgruppen-Auslöschungen sind, zeigt, daß bei hexagonaler Aufstellung eine Pseudo-Auslöschungsregel angegeben werden kann, die nur a-Überstruktureflexe betrifft, wenn alle Reflexe mit $I/o(I)$ kleiner gleich 3 als ausgelöscht gelten.

Ausgelöscht sind:

$$\begin{array}{lll} \text{AÜSR: } h=3n+1, & k=3n+1, & l=2n+1 \\ & h=3n+2, & k=3n+2, & l=2n+1 \end{array}$$

Vorhanden sind:

$$\begin{array}{lll} \text{HSR: } h=3n, & k=3n, & l=2n \\ \text{CÜSR: } h=3n, & k=3n, & l=2n+1 \\ \text{AÜSR: } h \neq 3n, & k=3n, & l=2n+1 \\ & h \neq 3n+1, & k=3n+1, & l=2n+1 \\ & h \neq 3n-1, & k=3n-1, & l=2n+1 \end{array}$$

Bei rhombischer Beschreibung lautet die Pseudo-Auslöschungsregel wie folgt:

Ausgelöscht sind:

$$\begin{array}{lll} \text{AÜSR: } h=6n+1, & k=6n+3, & l=2n+1 \\ & h=6n+2, & k=6n, & l=2n+1 \\ & h=6n+4, & k=6n, & l=2n+1 \end{array}$$

Vorhanden sind:

$$\begin{array}{llll} \text{HSR: } h=3n, & k=3n, & l=2n; & \text{mit } h+k=6n \\ \text{CÜSR: } h=3n, & k=3n, & l=2n+1; & \text{mit } h+k=6n \\ \text{AÜSR: } h \neq 3n-1, & k=6n+1, & l=2n+1 \\ & h \neq 3n-1, & k=6n-1, & l=2n+1 \\ & h=2n, & k=6n+2, & l=2n+1 \\ & h=2n, & k=6n-2, & l=2n+1 \end{array}$$

In Abb. 42 ist ein schematischer Ausschnitt aus dem reziproken Gitter einer $l=(2n+1)$ Schicht dargestellt (es sind c-Überstrukturreflexe und a-Überstrukturreflexe eingetragen), in dem durch offene Kreise die Auslöschung symbolisiert wird.

Ausgezeichnete Punkte geben eine gemessene Intensität von mehr als $3\sigma(I)$ an.

Wird jedoch als Kriterium für die Auslöschung die Grenze auf $2\sigma(I)$ festgelegt, so besitzen 25% der gemittelten Reflexe, die der o.g. Auslöschungsregel entsprechen, eine Intensität größer oder gleich $2\sigma(I)$ und kleiner oder gleich $3\sigma(I)$ und sind damit vorhanden.

Hieraus folgt, daß von einer **streng** erfüllten Auslöschungsregel nicht ausgegangen werden kann.

Drei verschiedene Elementarzellen wurden in den Ausschnitt des reziproken Gitter eingezeichnet. Sie sind durch die Zahlen 1 bis 3 symbolisiert.

- 1 Hexagonale Elementarzelle $1 \times 1 (x1)$
- 2 Hexagonale Elementarzelle $3 \times 3 (x2)$
- 3 Rhombische Elementarzelle $3 \times 3 (x2)$

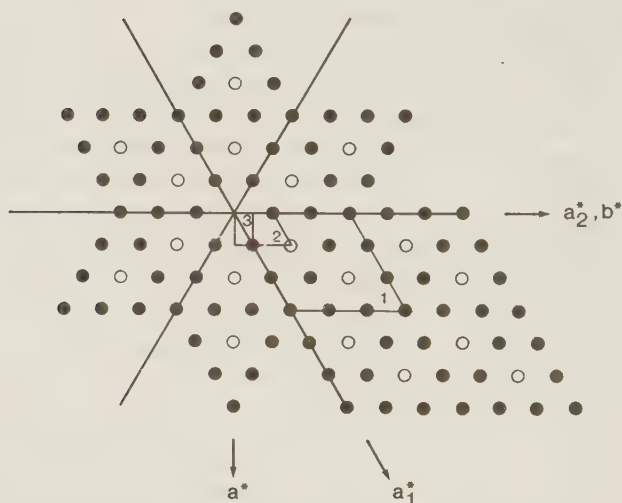


Abb. 42: Schematischer Ausschnitt aus dem reziproken Gitter für eine $1=(2n+1)$ Schicht (Kristall (2)). $\bullet I > 3\sigma(I)$, $\circ I < 3\sigma(I)$.

Im Gegensatz zu MOROSIN und PEERCY (1975) konnten keine Aufspaltungen an den Stellen des reziproken Gitters gemessen werden, an denen in der N-Phase α -Überstrukturreflexe platziert sind. Eine Pseudo-Auslöschung wurde nicht beschrieben. Diese Differenzen können dadurch erklärt werden, daß MOROSIN und PEERCY (1975) für ihre Versuche von Kristallen ausgingen, die einen anderen Ordnungsgrad besaßen, als die eigenen. Die Autoren gaben weder Gitterkonstanten noch die Züchtungsmethode für die verwendeten Kristalle an, die für die Struktur von β -Eukryptit-Einkristallen von besonderer Wichtigkeit ist.

Es gibt zwei naheliegende Möglichkeiten, die Ursache für die Pseudo-Auslöschung zu erklären, die im Folgenden geprüft werden:

a) Eine Verzwillingung von Individuen mit monokliner Symmetrie und $3 \times 1 \times 2$ Überstruktur ist unwahrscheinlich, da an entsprechenden Punkten im reziproken Gitter Intensitäten größer als $3\sigma(I)$ gemessen wurden, die bei der o.g. Verzwillingung nicht auftreten dürften. Dies kann im direkten Vergleich der Abb. 42 und Abb. 43 verifiziert werden. Nicht ausgefüllte Quadrate symbolisieren Gitterpunkte, die bei der o.g. Verzwillingung keine Intensität zeigen dürften. Die Pseudo-Auslöschungsregel wäre bei dieser Überlagerung erfüllt.

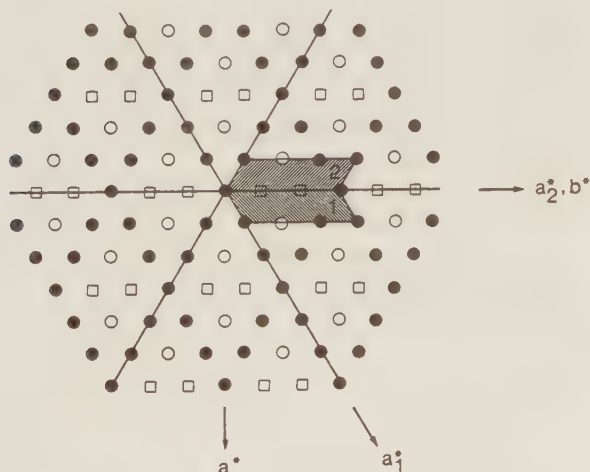


Abb. 43: Konstruierter Ausschnitt aus dem reziproken Gitter für eine $l = (2n+1)$ Schicht von monoklin verzwillingten $3 \times 1 \times 2$ Einkristall-Individuen.

Das hier geprüfte Modell kann somit als Ursache für eine mögliche Pseudo-Auslöschung ausgeschlossen werden.

b) Kopplung von Li-Kanälen, d.h. durch die Symmetrie der Raumgruppe C222, erhält man eine Anzahl nicht symmetrieäquivalenter Kanäle. Der Kristall weist jedoch eine Beziehung zwischen symmetrisch verschiedenen Kanälen auf. Es stimmen z.B. die mit Li-Ionen besetzten Positionen in genau definierten Haupt- und Nebkanälen überein, die durch die rhombische Symmetrie als nicht äquivalent ausgewiesen wären, sodaß es zu nicht Raumgruppen-Auslöschungen kommt, d.h. Pseudo-Auslöschungen.

Wie Rechnungen einer Patterson-Synthese zeigten, bei denen nur a-Überstrukturreflexe verwendet wurden, liefert die Gerüststruktur einen Streubeitrag zu dieser Reflexklasse. Es können in der Patterson-Synthese Maxima beobachtet werden, die nicht durch die Li-Ionen verursacht sein können.

Die Beschreibung der HI-Phase wird damit wesentlich komplizierter, da eine separate Verfeinerung eines Li-Ionen-Verteilungsmodells ausschließlich mit a-Überstrukturreflexen nicht möglich ist. Es sollte jedoch eine Verteilung existieren, die die o.g. Pseudo-Auslöschung erfüllt.

Die Möglichkeit, ein Li-Ionen-Verteilungsmodell zu finden, das den o.g. Auslöschungsregeln entspricht, wird näher in Kapitel VI. 1.4.4 erläutert.

1.4.3 Verfeinerung der $1 \times 1 \times 2$ Überstruktur mit verschiedenen Li-Ionen-Verteilungsmodellen

Die Verfeinerung der $1 \times 1 \times 2$ Überstruktur kann einen Hinweis für ein Modell zur Beschreibung der Li-Ionen-Verteilung der HI-Phase geben. In dieser Projektion werden alle Nebenkanäle auf den einzigen Hauptkanal in $x, y = 0$ projiziert. Bei der Wahl dieser Überstruktur kann auch bezüglich der Besetzung der beiden Tetraederplätze T_1 und T_2 unterschieden werden.

Die Hauptstruktur- und c-Überstrukturreflexe, die hier verfeinert wurden, zeigen eine wesentlich geringere Affinität zur rhombischen Beschreibung, als die a-Überstrukturreflexe (Tab. 28 und 29). Damit ist eine in erster Näherung hexagonale Beschreibung der Struktur gerechtfertigt.

Die Verfeinerung der $1 \times 1 \times 2$ Überstruktur erfolgte im ersten Schritt mit allen Haupt- und c-Überstrukturreflexen in Abhängigkeit von verschiedenen Li-Ionen-Verteilungen auf den Tetraederplätzen (T_1 , T_2). Zu jeder Verfeinerung wurde eine Differenz-Fourier-Synthese gerechnet, die die Abweichungen des Modells von den gemessenen Daten im Hauptkanal zeigt.

Im zweiten Schritt wurde der R-Wert nur für c-Überstrukturreflexe (R_C^U und R_C^G) berechnet. In dieser Kalkulation wurde nur der Skalenfaktor verfeinert. Eine Differenz-Fourier-Synthese, die den Hauptkanal zeigt, schloß sich an.

Die Temperaturfaktoren der Sauerstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, die Aluminium- und Silizium-Atome wurden mit einem isotropen Temperaturfaktor beschrieben. Eine Verfeinerung dieser anisotropen Temperaturfaktoren brachte keine signifikante Verbesserung des Modells.

Zur Beurteilung der Güte der verschiedenen Modelle wurden neben den gewichteten und ungewichteten R-Werten immer die Ergebnisse aus der Differenz-Fourier-Synthese und die im SHELX-76 (SHELDRICK, 1976) errechneten Varianzanalysen für verschiedene Reflexklassen gemeinsam herangezogen. Aus der Varianzanalyse konnte ersehen werden, wie gut die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten für verschiedene Reflexklassen, ist und ob sich eine einheitlich gute Beschreibung über alle Reflexklassen ergibt (Tab. 33). Die Varianz für die entsprechende Reflexklasse berechnet sich folgendermaßen:

$$V = 100 \cdot \sqrt{(M \cdot \sum (w \cdot (F_{\text{beob.}} - F_{\text{ber.}})^2) / N \cdot \sum w)} \quad F(14)$$

N: Anzahl aller Reflexe einer Reflexklasse

M: Anzahl aller Reflexe

w: Wichtung ($1/\sigma^2(F_{\text{beob.}})$)

Verfeinert wurden drei verschiedene Li-Ionen-Verteilungsmodelle. Im ersten Fall wurde mit der Li-Besetzung der N-Phase im Verhältnis 1:3 auf den beiden Tetraederplätzen gerechnet. Im zweiten Fall wurde ein Modell mit einer Besetzung im Verhältnis 1:2 geprüft und im dritten Fall kam eine statistische Besetzung im Verhältnis 1:1 zum Zuge.

In Tab. 34 sind die Ergebnisse der Verfeinerungen aller freien Parameter, die die 1x1x2 Überstruktur beschreiben, im Vergleich mit den Ergebnissen der Verfeinerung der Daten aus Messungen an der N-Phase aufgelistet.

Die Verfeinerung mit einer Besetzung der Tetraederplätze im Verhältnis 1:3 liefert minimal bessere R-Werte, doch treten in der Differenz-Fourier-Synthese Minima ($-0.2e/\text{\AA}^3$) an den Stellen mit den Koordinaten (0,0,0), T_2 und symmetrieäquivalenten Positionen auf, die auf eine Überbesetzung dieser Positionen schließen lassen.

Zudem war eine Unterbesetzung ($+0.2e/A^3$) der Positionen $(0,0,1/2)$, T_1 zu erkennen. Diese Differenzen sind deutlich von Abbrucheffekten zu unterscheiden und bei der Verfeinerung des Modells 1:2 nicht vorhanden. Hier ist auch die Varianzanalyse für alle Reflexgruppen ausgeglichener (Tab. 33), d.h. die Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Struktur Faktoren liegen für verschiedene Überstrukturreflexklassen alle in derselben Größenordnung.

Reflexklassen	GGU	UGU	GUU	UUU
Anz. gem. Ref.	7	12	14	5
1 : 3 N-Phase	48	47	51	48
1 : 3 HI-Phase	32	32	68	69
1 : 2 HI-Phase	46	57	63	59

Tab. 33: Varianzanalyse der c-Überstrukturreflexe der HI-Phase im Vergleich zur N-Phase in der hexagonalen $1 \times 1 \times 2$ Überstruktur.

Dies spricht insgesamt für eine Verteilung der Li-Ionen auf die beiden Tetraederplätze im Verhältnis 1:2 trotz des etwas schlechteren R-Wertes. Der Hamilton-Test (HAMILTON, 1965) zeigte, daß das Modell mit dem besseren R-Wert nur eine 50% Wahrscheinlichkeit besitzt, die korrekte Li-Ionen-Verteilung zu beschreiben. D.h. beide Modelle sind auf Grund des R-Wertes gleichwahrscheinlich.

Bei der hexagonalen Beschreibung der HI-Phase in der $1 \times 1 \times 2$ Überstruktur handelte es sich um eine Projektion. Es ist möglich, daß auf Grund der festen Ortsparameter für Al und Si in dieser Überstruktur eine unzureichende Beschreibung der c-Überstrukturreflexe vorhanden ist, die sich durch einen schlechteren R-Wert, bei einem korrekten Li-Ionen-Verteilungsmodell, äußert.

Ein minimaler R-Wert für eine Verteilung zwischen den Verhältnissen 1:2 und 1:3 existiert nicht. Zudem zeigt die Differenz-Fourier-Synthese nur bei der Verteilung

$T_1:T_2$	N-Phase 1 : 3	HI-Phase 1 : 2	HI-Phase 1 : 3	HI-Phase 1 : 1
01-x	0.1902(4)	0.1918(5)	0.1917(5)	0.1925(6)
01-y	0.4029(4)	0.4027(6)	0.4029(6)	0.4032(7)
01-z	0.2545(1)	0.2540(1)	0.2536(1)	0.2550(1)
0-U11	0.013(2)	0.017(2)	0.016(2)	0.017(3)
0-U22	0.0123(8)	0.018(2)	0.018(2)	0.018(2)
0-U33	0.0229(6)	0.029(1)	0.029(1)	0.028(1)
0-U23	0.004(1)	0.001(2)	0.002(2)	0.005(2)
0-U13	0.0129(8)	0.0101(2)	0.011(1)	0.013(2)
0-U12	0.004(2)	0.009(2)	0.009(2)	0.009(2)
Li-U	0.025(2)	0.032(4)	0.035(4)	0.033(4)
Al/Si-U	0.0074(5)	0.0112(4)	0.0110(4)	0.0111(5)
R^i	0.019	0.038	0.038	0.038
R^u	0.031	0.040	0.038	0.044
R^g	0.030	0.046	0.044	0.051
M	165	132	132	132
R_C^i	0.039	0.091	0.091	0.091
R_C^u	0.134	0.251	0.213	0.348
R_C^g	0.067	0.119	0.109	0.151
M_C	33	38	38	38

Tab. 34: Vergleich der Ergebnisse aus den Verfeinerungen verschiedener Li-Ionen-Verteilungsmo-
delle für die HI-Phase mit hexagonaler Sym-
metrie ($P6_422$) in der $1 \times 1 \times 2$ Überstruktur.

1:2 keine Restdichten an den Positionen T_1 und T_2 . Alle anderen Verteilungen zwischen 1:1 und 1:2, sowie zwischen 1:2 und 1:4 weisen Restdichten an den entsprechenden Positionen in einer entsprechenden proportionalen Höhe auf.

Eine Besetzung im Verhältnis 1:2 könnte u.U. auch damit plausibel zu erklären sein, daß die Bindungsabstände Li-O in der T_1 -Lücke bei Normaldruck ($2 \times 2 \times 2$ Überstruktur) idealer (Li-O = 1.96 Å) sind, als die etwas größeren Abstände in der T_2 -Lücke. Dies könnte auch kristallchemisch begründen, daß unter Druck eine zunehmende Besetzung der T_1 -Lücken stattfinden könnte.

Weiterhin stellten HAHN und BEHRUZI (1977) eine Verkleinerung der c-Gitterkonstanten mit zunehmender Unordnung in der Al/Si-/Li-Kationen-Verteilung fest, d.h. für Li eine zunehmende Besetzung der T_1 -Plätze. Da aus energetischen Gründen eine Änderung im Ordnungszustand der Al-/Si-Kationen unter Druck und Normaltemperatur unwahrscheinlich ist und nicht beobachtet wurde, könnte eine Verkleinerung der c-Gitterkonstanten in der beobachteten Größenordnung bei der Phasenumwandlung in die HI-Phase auf eine zunehmende Unordnung in der Li-Ionen-Verteilung zurückzuführen sein (SCHULZ, 1974). Eine Verteilung der Li-Ionen im Verhältnis 1:2 würde eine Änderung der vollständig geordneten Verteilung (1:3) in Richtung auf eine statistische Verteilung im Verhältnis 1:1 darstellen und damit die Ergebnisse von HAHN und BEHRUZI (1977) bestätigen.

Eine statistische Verteilung der Li-Ionen im Verhältnis 1:1 ist auszuschließen.

Die Sauerstoff-Atome der HI-Phase zeigen in den x- und z-Koordinaten die relativ größten Abweichungen zur N-Phase.

Die anisotropen Temperaturfaktoren O-U11, O-U22 und O-U33 sind gegenüber der N-Phase leicht erhöht.

Der isotrope Temperaturfaktor von Li ist ebenfalls signifikant größer als der der N-Phase. Dies könnte durch eine Abweichung der Li-Ionen aus den idealen Tetraederpositionen erklärt werden. Eine Überbesetzung der Tetraederpositionen ist nach den Ergebnissen der Strukturverfeinerungen für ein Modell 1:2 auszuschließen.

Auffällig ist der ebenfalls relativ große Temperaturfaktor der Al/Si-Kationen im Verhältnis zu den Faktoren, die sich aus der Verfeinerung der N-Phase ergaben. Durch die Erhöhung des Temperaturfaktors könnte eine z.B. rhombische Verzerrung der Gerüststruktur (Splitpositionen) kompensiert werden, wie dies auch für die Li-Ionen angenommen werden kann. Eine Änderung im Ordnungszustand der Al/Si-Verteilung konnte nicht nachgewiesen werden. Sie ist bei Normaltemperatur und Drücken bis 2.3 GPa unwahrscheinlich.

Um einen Versuch zu unternehmen diese Annahmen zu klären wurden Verfeinerungen der HI-Phase in einer rhombischen Projektion mit einer $1 \times 1 \times 2$ Überstruktur vorgenommen. Die resultierenden Ergebnisse sind in Tab. 35 dargestellt.

Auch in der rhombischen Projektion der $1 \times 1 \times 2$ Überstruktur ergeben sich für Al/Si und Li relativ große Temperaturfaktoren. Dies entspricht den Erwartungen, da die Al(2)- und Si(2)-Atomkoordinaten nur je einen freien Parameter in z besitzen. Dies reicht nicht annähernd aus, um eine adequate Beschreibung der Al- und Si-Positionen zu gestatten. Die Einführung von anisotropen Temperaturfaktoren führt zu keinen signifikanten Verbesserungen des Modells. Auffällig ist die relativ große Abweichung des Al-Atoms aus der idealen Lage in z. Dies könnte ein weiterer Hinweis dafür sein, daß displazive Änderungen in der Anordnung der AlO_4 -Tetraeder in der Struktur der

$T_1:T_2$	HI-Phase	HI-Phase
	1 : 2	1 : 3
01-x	0.996(3)	0.994(4)
01-y	0.2022(4)	0.2021(4)
01-z	0.2558(6)	0.2552(6)
02-x	0.199(3)	0.200(3)
02-y	0.4045(4)	0.4046(3)
02-z	0.0799(5)	0.0802(5)
03-x	0.198(3)	0.198(3)
03-y	0.3947(3)	0.3946(3)
03-z	0.5874(4)	0.5869(4)
Al(2)-z	0.1680(3)	0.1679(3)
Si(2)-z	0.6662(3)	0.6663(3)
O-U11	0.012(5)	0.012(5)
O-U22	0.0166(9)	0.0165(9)
O-U33	0.028(1)	0.028(1)
O-U23	0.008(1)	0.008(1)
O-U13	0.001(2)	0.001(2)
O-U12	0.001(2)	0.001(2)
Li-U	0.031(3)	0.033(3)
Al/Si-U	0.0109(4)	0.0108(4)
R ⁱ	0.034	0.034
R ^u	0.039	0.039
R ^g	0.038	0.038
M	139	139
R _C ⁱ	0.054	0.054
R _C ^u	0.197	0.176
R _C ^g	0.069	0.065
M _C	45	45

Tab. 35: Vergleich der Ergebnisse aus den Verfeinerungen verschiedener Li-Ionen-Verteilungsmodellen für die HI-Phase mit rhombischer Symmetrie (C222) in der 1x1x2 Überstruktur.

HI-Phase eine wichtige Rolle spielen. Die Verfeinerung der Li-z-Koordinaten führt zu keiner signifikanten Verbesserung des Modells.

Die Differenz-Fourier-Synthese zeigt auch hier die oben beschriebenen Minima und Maxima an den Tetraederpositionen im Hauptkanal für alle anderen Verteilungen als 1:2. Diese sind jedoch weniger scharf ausgeprägt als die, die in der Differenz-Fourier-Synthese aus der Verfeinerung der hexagonalen Überstruktur 1x1x2 zu erkennen sind. Erklärt werden kann dies durch eine Überlagerung der Minima und Maxima mit Abbrucheffekten, da diese Differenz-Fourier-Synthese nur mit 45 gemittelten c-Überstrukturreflexen in der niedrig symmetrischen Raumgruppe C222 durchgeführt wurde.

Damit ergeben sich aus den Verfeinerungen der rhombischen 1x1x2 Überstruktur die gleichen Ergebnisse wie aus den Verfeinerungen der hexagonalen 1x1x2 Überstrukturen mit dem Unterschied, daß die R-Werte für die Modelle 1:3 und 1:2 weniger stark von einander abweichen und eine Interpretation der Differenz-Fourier-Synthese durch auftretende Abbrucheffekte wesentlich erschwert wird.

Eine Verfeinerung der rhombischen 1x1x2 Überstrukturen, die unter Druck vermessen wurden, ist nicht möglich. Hierfür ist die Anzahl der zur Verfügung stehenden c-Überstrukturreflexe wesentlich zu gering und deren Intensität zu klein (Tab. 27, Seite 74). Deshalb ist bei der Interpretation der metastabilen HI-Phase eine Beschränkung auf die Interpretation der hexagonalen 1x1x2 Überstruktur notwendig, um diese Ergebnisse mit den unter Druck erzielten vergleichen zu können. Somit sind ebenfalls Aussagen im Vergleich zur N-Phase möglich.

Die hexagonale 1x1x2 Überstruktur der metastabilen Hochdruck-Phase I kann weiterhin folgendermaßen charakterisiert werden:

Eine Besetzung der Oktaederplätze in der metastabilen HI-Phase ist ausgeschlossen, wie auch die Differenz-Fourier-Synthese eindeutig zeigte. Es zeigte die Betrachtung der Bindungslängen der LiO_4 -Tetraeder und der LiO_6 -Oktaeder, daß zwischen den Bindungslängen, die aus der N-Phase bestimmt wurden und denen der HI-Phase keine signifikanten Unterschiede bestehen und damit eine weniger große Verzerrung der Oktaeder-Lücke nicht gegeben ist, was eine Besetzung dieser Lücke wahrscheinlicher machen würde.

Die Bindungslängen zwischen Sauerstoff-Atomen eines SiO_4 -Tetraeders sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich (Tab. 40, Seite 131/132). Bindungsverkürzungen erscheinen jedoch in dieser Projektion für das AlO_4 -Tetraeder.

Unverändert im Vergleich N-Phase / HI-Phase sind die Bindungsabstände T-O (T=Si, Li). Die Bindungsabstände Al-O verkürzen sich von 1.743(3) Å (N-Phase) auf 1.729(3) Å (HI-Phase).

Da der in der HI-Phase berechnete Al-O Abstand gegenüber Literaturdaten von JONES (1968) (1.755 Å) ungewöhnlich klein ist, könnte dies ein Hinweis für strukturelle Änderungen in der Anordnung der AlO_4 -Tetraeder sein, welche sich in der $1 \times 1 \times 2$ Projektion als Bindungsverkürzung darstellen und die in der rhombischen $1 \times 1 \times 2$ Überstruktur durch Abweichungen der Al(2)-Atome aus den idealen Lagen in z-Richtung ebenfalls nahegelegt werden.

Diese strukturelle Änderung sollte mit einer gleichzeitigen Veränderung der LiO_4 -Tetraeder der Positionen T_1 einhergehen, da diese Tetraeder mit den entsprechenden AlO_4 -Tetraedern durch gemeinsame O-Atome über Kanten verknüpft sind. Einen Hinweis hierfür gibt es in dieser Projektion nicht.

Die Tetraederwinkel O-T-O unterscheiden sich im Vergleich N-Phase / HI-Phase für alle Polyeder innerhalb der Fehlergrenzen nicht. Dies gilt ebenfalls für den Winkel Al-O-Si von $149.0(4)^\circ$.

1.4.4 Strukturvorschlag für die HI-Phase

Durch eigene Untersuchungen sind folgende Parameter bekannt, die die metastabile HI-Phase in einer $3 \times 3 \times 2$ Überstruktur mit rhombischer Symmetrie, Raumgruppe C222, beschreiben:

1) Gitterkonstanten:

$$a_{rh} = a_{1hex} \times 1.5 = 15.728(6) \text{ \AA}$$

$$b_{rh} = a_{2hex} \times \sin 60^\circ \times 3 = 27.241(7) \text{ \AA}$$

$$c_{rh} = c_{hex} = 11.149(3) \text{ \AA}$$

Alle mit dem Index $_{hex}$ gekennzeichneten Größen beziehen sich auf die $2 \times 2 \times 2$ Überstruktur der N-Phase mit hexagonaler Symmetrie.

2) Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle: $Z=54$

Atom- sorten	Atome in der Elementarzelle	Atome in der asymmetrischen Einheit
O	216	27
Li	54	6.75
Al	54	6.75
Si	54	6.75

3) Besetzung der Tetraeder- und Oktaederplätze:

$T_1 : T_2$ sind im Verhältnis 1 : 2 besetzt.

Die Oktaederplätze sind nicht besetzt.

In den folgenden Abb. 44 bis 46 sind im Vergleich zu der Verteilung der Kanäle in der N-Phase die von MÖROSIN and PEERCY (1975) vorgeschlagene Anordnung und die aus eigenen Experimenten gewonnene Verteilung dargestellt.

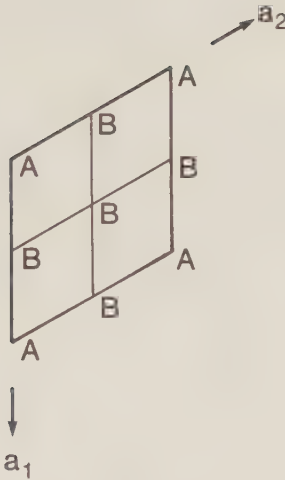


Abb. 44: Verteilung der Kanäle in der N-Phase nach TSCERRY and SCHULZ (1972), $2 \times 2 \times 2$ Überstruktur, hexagonale Symmetrie, R.G. $P6_422$.

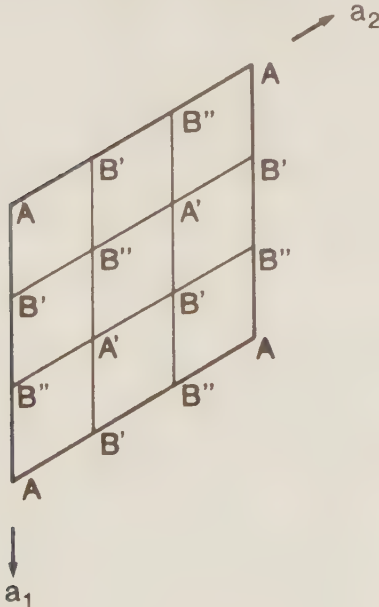


Abb. 45: Verteilung der Kanäle in der HI-Phase nach MOROSIN and PEERCY (1976), $3 \times 3 \times 2$ Überstruktur, trigonale Symmetrie.

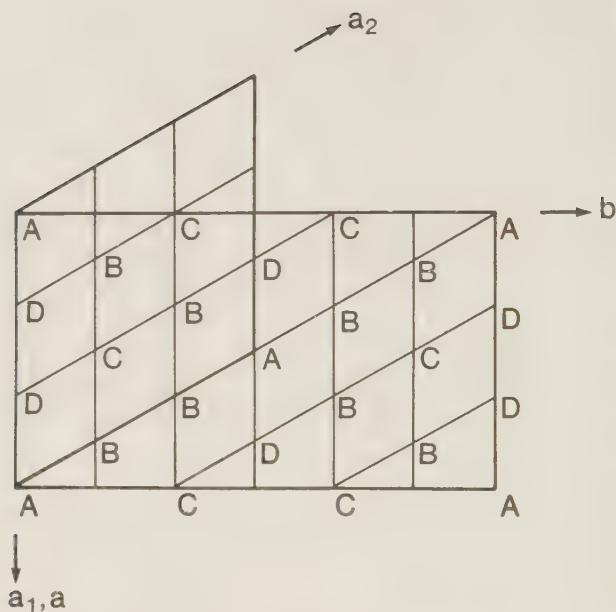


Abb. 46: Verteilung der Kanäle in der HI-Phase 3x3x2 Überstruktur, rhombische Symmetrie, R.G. C222, ohne Berücksichtigung der Besetzungsverhältnisse der T_1 - und T_2 -Plätze und der Pseudo-Auslöschung.

Um detaillierte Informationen über die Struktur der HI-Phase zu erhalten sollten Strukturrechnungen durchgeführt werden. Hierfür ist eine Koordinatentransformation aller Atome, ausgehend von den idealen Parametern der gemittelten 1x1x1 Struktur mit hexagonaler Symmetrie, in eine 3x3x2 Überstruktur mit rhombischer Symmetrie notwendig, um die für Verfeinerungen notwendigen Startwerte zu erhalten.

Die transformierten Koordinaten und die resultierenden Punktlagen können der folgenden Tab. 36 entnommen werden.

Atom	Pos.	x	y	z	M
O1	81	0.0	0.0666	0.25	1.0
O2	81	0.0	0.40	0.25	1.0
O3	81	0.0	0.2666	0.25	1.0
O4	81	0.1666	0.4333	0.25	1.0
O5	81	0.1666	0.4333	0.75	1.0
O6	81	0.1666	0.1	0.25	1.0
O7	81	0.1666	0.1	0.75	1.0
O8	81	0.1666	0.2333	0.25	1.0
O9	81	0.1666	0.2333	0.75	1.0
O10	81	0.1	0.3	0.9166	1.0
O11	81	0.1	0.3	0.4166	1.0
O12	81	0.1	0.3666	0.0833	1.0
O13	81	0.1	0.3666	0.5833	1.0
O14	81	0.1	0.0333	0.0833	1.0
O15	81	0.1	0.0333	0.5833	1.0
O16	81	0.2333	0.3	0.0833	1.0
O17	81	0.2333	0.3	0.5833	1.0
O18	81	0.2333	0.3666	0.9166	1.0
O19	81	0.2333	0.3666	0.4166	1.0
O20	81	0.2333	0.0333	0.9166	1.0
O21	81	0.2333	0.0333	0.4166	1.0
O22	81	0.0666	0.2	0.9166	1.0
O23	81	0.0666	0.2	0.4166	1.0
O24	81	0.0666	0.1333	0.0833	1.0
O25	81	0.0666	0.1333	0.5833	1.0
O26	81	0.0666	0.4666	0.0833	1.0
O27	81	0.0666	0.4666	0.5833	1.0
Li1	2a	0.0	0.0	0.0	0.0
Li2	4i	0.0	0.0	0.1666	1.0
Li3	4i	0.0	0.0	0.3333	0.0
Li4	2d	0.0	0.0	0.5	1.0
Li5	81	0.1666	0.1666	0.0	1.0
Li6	81	0.1666	0.1666	0.1666	0.0
Li7	81	0.1666	0.1666	0.3333	1.0
Li8	81	0.1666	0.1666	0.5	0.0
Li9	81	0.1666	0.1666	0.6666	1.0
Li10	81	0.1666	0.1666	0.8333	0.0
Li11	4g	0.0	0.3333	0.0	1.0
Li12	81	0.0	0.3333	0.1666	0.0
Li13	4h	0.0	0.3333	0.5	0.0
Li14	81	0.0	0.3333	0.6666	1.0
Li15	4e	0.1666	0.5	0.0	0.0
Li16	81	0.1666	0.5	0.3333	0.0
Li17	4f	0.1666	0.5	0.5	1.0
Li18	81	0.1666	0.5	0.8333	1.0
Al1	2c	0.5	0.0	0.5	1.0
Al2	4f	0.0	0.1666	0.5	1.0
Al3	4f	0.1666	0.0	0.5	1.0
Al4	81	0.1666	0.3333	0.5	1.0
Al5	81	0.0833	0.0833	0.1666	1.0



Al6	8l	0.0833	0.25	0.8333	1.0
Al7	8l	0.0833	0.4166	0.1666	1.0
Al8	8l	0.25	0.0833	0.8333	1.0
Al9	4k	0.25	0.25	0.1666	1.0
Si1	2b	0.0	0.5	0.0	1.0
Si2	4g	0.0	0.1666	0.0	1.0
Si3	4e	0.1666	0.0	0.0	1.0
Si4	8l	0.1666	0.3333	0.0	1.0
Si5	8l	0.0833	0.0833	0.6666	1.0
Si6	8l	0.0833	0.25	0.3333	1.0
Si7	8l	0.0833	0.4166	0.6666	1.0
Si8	8l	0.25	0.0833	0.3333	1.0
Si9	4k	0.25	0.25	0.6666	1.0

Tab. 36: Transformierte Koordinaten und Besetzungsparameter der Atome in der rhombischen 3x3x2 Überstruktur, errechnet aus den idealen Parametern der 1x1x1 Struktur. + oder - geben betragsmäßig gleich große, positive oder negative Verschiebungen der Li-Ionen parallel zur z-Richtung (c-Gitterkonstante), um Δz , aus den idealen Tetraederlagen an. Die Pseudo-Auslöschung wird von beiden Modellen streng erfüllt.

Zur Beschreibung der rhombischen 3x3x2 Überstruktur sind 177 freie Parameter notwendig, die sich folgendermaßen zusammensetzen:

Zur Beschreibung der O-Atome sind insgesamt 82 Parameter notwendig, 81 für die Koordinaten, einer für den isotropen Temperaturfaktor.

Für die Definition der Al- und Si-Atome sind je 18 Parameter für die Koordinaten erforderlich, sowie ein gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor.

Li benötigt 38 Parameter für die Koordinaten, einen isotropen Temperaturfaktor. Liegt ein Strukturmodell für die Besetzungswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Tetraederplätze vor, so reduzieren sich die 18 freie

Parameter der Li-Ionen für die Besetzungswahrscheinlichkeiten auf Null.

Es sollten bei der Aufnahme eines Datensatzes alle symmetrieäquivalenten Reflexe gemessen werden, da die Überstrukturreflexe sehr intensitätsschwach sind und eine gute Zählstatistik notwendig ist. Bei einer idealen Überbestimmung um den Faktor 10 erwartet man 1770 symmetrieunabhängige Reflexe, was einer Messung von maximal insgesamt 14160 Reflexen entsprechen würde.

Da eigene Messungen nur 417 symmetrieunabhängige Reflexe enthalten und c-Überstrukturreflexe und a-Überstrukturreflexe bis zu einem θ -Wert von 13° gesammelt wurden, ist eine Lösung der Struktur mit diesem Datensatz unrealistisch, wie erste Verfeinerungsversuche zeigten. Primär sind die x-, z-Koordinaten mit dem größten Fehler behaftet, da nur bis zu kleinen Indizes in h und l Überstrukturreflexe gemessen wurden. Zur Lösung der Struktur bei Normaldruck sind damit wesentlich umfangreichere Messungen vorzunehmen, die den Rahmen dieser Arbeit sprengen würden.

Unabhängig von der durch Verfeinerungen der $1 \times 1 \times 2$ Überstrukturen vorgegebenen Besetzung der T_1 - und T_2 -Tetraederpositionen im Verhältnis 1:2 wurde versucht, die Pseudo-Auslöschung durch eine definierte Kanalverteilung von A- und B-typischen Kanälen auf die vier nichtsymmetrisch äquivalenten Kanäle A B C D (R.G. C222, $3 \times 3 \times 2$ Überstruktur) zu erzeugen.

Da bei rhombischer Symmetrie vier nicht äquivalente Kanäle (A,B,C,D) erforderlich sind, in den Kanälen aber nur zwei symmetrisch nicht äquivalente Tetraederplätze zur Verfügung stehen, wird als erstes Modell eine alternierende Besetzung der insgesamt 6 Tetraederplätze in jedem Kanal angenommen. D.h., es sind immer nur Tetraederplätze besetzt, die sich entweder T_1 oder T_2 zuord-

nen lassen.

Für erste Modellrechnungen wurden keine Verschiebungen in den Lageparametern der Li-Ionen zugelassen, sodaß nur zwei unterschiedliche Kanaltypen (A, B) zur Verteilung über vier mögliche, symmetrisch verschiedene, Kanalpositionen in der Raumgruppe C222 zur Verfügung stehen. Hieraus ergeben sich 16 ideale Anordnungen von A- und oder B-Kanälen, die in Tab. 37 aufgelistet sind.

Anzahl der Kanaltypen:	Anzahl der Permutat.:	Anordnung auf ABCD:	T ₁ :T ₂
4A 0B	1	AAAA	18: 0
3A 1B	4	AAAB	14: 4
		AABA	14: 4
		ABAA	10: 8
		BAAA	16: 2
2A 2B	6	AABB	10: 8
		ABAB	6:12
		ABBA*	6:12
		BAAB*	12: 6
		BABA	12: 6
		BBAA	8:10
1A 3B	4	ABBB	2:16
		BABB	8:10
		BBAB	4:14
		BBBA	4:14
0A 4B	1	BBBB	0:18

Tab. 37: Mögliche Anordnungen von A- und/oder B-typischen Kanälen auf vier rhombisch nicht symmetrisch äquivalente Kanäle (A,B,C,D).

Alle Kanalanordnungen wurden durch Strukturfaktorrechnungen in der Raumgruppe C222, $3 \times 3 \times 2$ Überstruktur, auf die Erzeugung der Pseudo-Auslöschung überprüft.

Lediglich die Kanalkombinationen ABBA und BAAB lieferten die gewünschte Pseudo-Auslöschung, wobei jedoch mehr Reflexe ausgelöscht sind, als die Reflexe, die die Pseudo-Auslöschung fordert. Die Gründe hierfür werden später behandelt. Nur die Kanalkombination mit einem $T_1:T_2$ -Verhältnis von 1:2 (ABBA) entspricht dem Verteilungsverhältnis, welches aus der Strukturverfeinerung der gemittelten $1 \times 1 \times 2$ Überstruktur erhalten wurde, womit die Verteilung BAAB auszuschließen ist.

Alle Modelle mit einer idealen Besetzung der Tetraederplätze (d.h. Besetzung von Plätzen mit idealen Koordinaten) lieferten nur Intensitäten für $1-3n+3$, wobei hier, neben den durch die Pseudo-Auslöschung beschriebenen Reflexen, zusätzliche Reflexe ausgelöscht sind. Deshalb wurden als weitere freie Parameter die Koordinaten der Li-Ionen, entsprechend den besetzten Punktlagen, bei Strukturfaktorrechnungen für die favorisierte Kanalverteilung ABBA eingeführt. Die z-Koordinaten wurden an erster Stelle um + oder - Δz , für jedes Li-Ion betragsmäßig gleich, variiert, da auf Grund der relativ guten Beweglichkeit der Li-Ionen in Richtung z (eindimensionaler Li-Ionenleiter, flache Potentialmulden), eine Verschiebung in dieser Richtung wahrscheinlich ist.

Die Einführung dieser Verschiebungen führte zu einer Unterscheidbarkeit (Kanalkombination $A'B''B'A''$) von vorher äquivalenten Kanälen (Kanalkombination ABBA) und genügt der rhombischen Symmetrie C222. Testrechnungen zeigten, daß die Li-Ionen mit freien z-Parametern, deren ideale Koordinaten in Tab. 36 aufgeführt sind, entweder alle betragsmäßig gleich um + Δz , oder alle um - Δz , verschoben werden müssen, damit nun auch Intensitäten in den reziproken Gitterebenen $1 \neq 3n+3$ und weitere Intensitäten für $1-3n+3$ erzeugt werden, wobei die Pseudo-Auslö-

schung für alle $l=2n+1$ streng erhalten bleibt. In welcher Richtung die Verschiebung strukturell realisiert ist, kann nur durch eine Strukturverfeinerung ermittelt werden. Die relativen Verschiebungsbeträge für Testrechnungen lagen in der Größenordnung von $\Delta z/z=0.03$.

Die Pseudo-Auslöschung kann analytisch als eine Kopplung von Li-Ionen durch Einführung von speziellen Translationen, die nicht in der Raumgruppe enthalten sind, beschrieben werden.

Ohne Berücksichtigung der Pseudo-Auslöschung, d.h. ohne Einführung von Kopplungsgesetzen, beträgt die Anzahl der unabhängigen Li-Ionen in der asymmetrischen Einheit ($0 \leq x \leq 0.25$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 1.0$) neun Atome.

Bei Berücksichtigung der Kopplung reduziert sich die Anzahl unabhängiger Li-Ionen von neun (Tab. 38 mit * gekennzeichnet) auf fünf Ionen (Tab. 38 durch Fettdruck gekennzeichnet). Nicht markierte Ionen sind gekoppelte symmetrieäquivalente Ionen und befinden sich außerhalb der asymmetrischen Einheit.

Die fünf nicht symmetrieäquivalenten Li-Ionen in den Kanälen A' und B' werden durch die Kopplungsgesetze und die Raumgruppensymmetrie in insgesamt 54 Li-Ionen in der Elementarzelle überführt, die damit in vier nicht äqui-

	x_1	y_1	z_1	x_2	y_2	z_2	x_3	y_3	z_3
$i=2$	0	0	$1/6 \pm *$	0	$1/3$	$2/3 \pm *$			
$i=7$	$1/6$	$1/6$	$1/3 \pm *$	$1/6$	$1/2$	$5/6 \pm *$			
$i=9$	$1/6$	$1/6$	$2/3 \pm *$	0	$2/3$	$2/3 \pm$	$5/6$	$5/6$	$2/3 \pm$
$i=4$	0	0	$1/2 *$	$1/6$	$1/2$	$1/2 *$	$5/6$	$1/2$	$1/2$
$i=5$	$1/6$	$1/6$	0	*	0	$1/3$	0	*	$5/6$

Tab. 38: Li-Ausgangslonen (Fettdruck) und gekoppelte Li-Ionen der rhombischen $3 \times 3 \times 2$ Überstruktur der H1-Phase.

valenten Kanälen ($A'B''B'A''$) Tetraederplätze besetzen. Mit dieser Kopplung ist eine Reduzierung der freien Parameter verbunden. Dies könnte eine Strukturverfeinerung erleichtern.

Die Li-Ausgangslonen, die mit $i=2, 7$ und 9 bezeichnet sind, besitzen freie z -Parameter, sodaß Verschiebungen um $+$ oder $- \Delta z$, jeweils für alle gekoppelten Li-Ionen in die gleiche Richtung, möglich sind. Die Pseudo-Auslöschung bleibt hierbei streng erhalten. Die Li-Ionen, die mit $i=4$ und 5 bezeichnet sind besitzen keine freien z -Parameter. Sie erfüllen ebenfalls streng die Auslöschungsregel, doch sind hier, auf Grund der festen z -Parameter, mehr Reflexe ausgelöscht als gefordert. Eine Überlagerung der Streubilder der fünf Sätze von verschiedenen gekoppelten Li-Ionen entspricht exakt der in

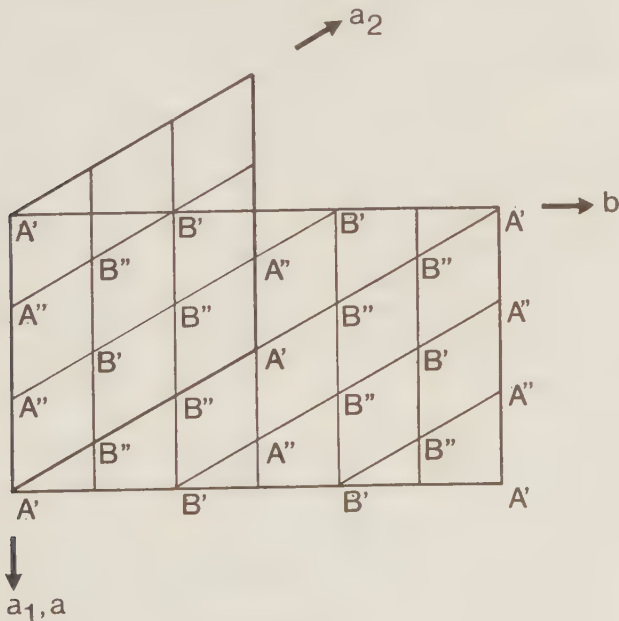


Abb. 47: Verteilung der Kanäle in der HI-Phase, $3 \times 3 \times 2$ Überstruktur, rhombische Symmetrie, R.G. C222, in Übereinstimmung mit den eigenen Ergebnissen

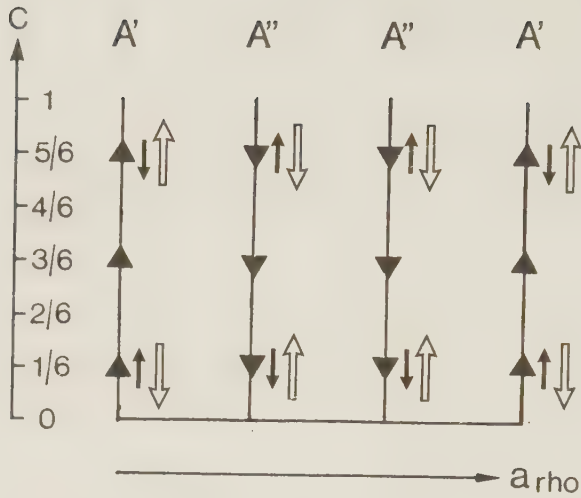


Abb. 48: Anordnung u. Verschiebung der Li-Ionen auf den Tetraederplätzen in den Li-Kanälen A'A'' der 3x3x2 Überstruktur der HI-Phase. Schnitt b=0.

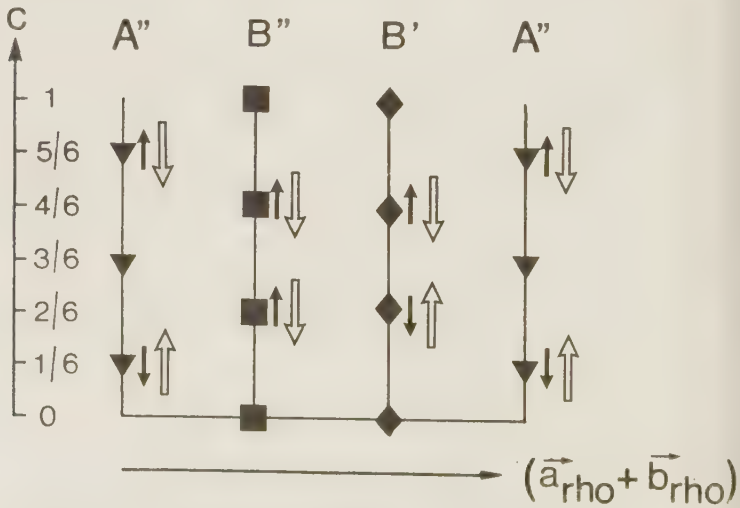


Abb. 49: Anordnung u. Verschiebung der Li-Ionen auf den Tetraederplätzen in den Li-Kanälen A''B''B'A'' der 3x3x2 Überstruktur der HI-Phase. S. b=1/3

Abb. 42 gezeigten Intensitätsverteilung im reziproken Raum. Diese Kopplungen sind auch für alle Atome der Gerüststruktur durchführbar, die damit die Pseudo-Auslöschung ebenfalls streng erfüllen.

Mit diesen Ergebnissen kann ein in den Abb. 47 bis 49 dargestelltes Modell für die Verteilung Kanäle in der Elementarzelle der HI-Phase und die Besetzung der darin enthaltenen Tetraederplätze durch Li-Ionen vorgeschlagen werden.

Die zwei rechnerisch unterscheidbaren Kombinationen von Verschiebungen in den z-Koordinaten der Li-Ionen aus den idealen Tetraederlagen sind durch je eine Gruppe von unterschiedlich gezeichneten Pfeilen symbolisiert. Die idealen Koordinaten und die Verschiebungsrichtungen, der beiden graphisch verdeutlichten Modelle, sind auch in der Tab. 36, Seite 119, eingetragen.

Die Verteilung der Kanäle, und damit der Li-Ionen in der Elementarzelle, ist im Vergleich zur N-Phase gleichmäßiger. Die Kanäle vom Typ B sind im Falle der N-Phase von vier B- und zwei A-Kanälen umgeben. Jeder A-Kanal ist von sechs B-Kanälen umgeben. Im Falle der HI-Phase ist die Verteilung gleichmäßiger, jeder A- und jeder B-typische Kanal ist von vier B-typischen und 2 A-typischen Kanälen umgeben.

Eine quantitative Abschätzung, inwieweit die O-Atome intensitätsmäßig an den a-Überstrukturreflexen beteiligt sind, kann nur durch eine Strukturverfeinerung in der rhombischen $3 \times 3 \times 2$ Überstruktur durchgeführt werden. Diese Verfeinerungen sind auf Grund des beschränkten Datensatzes und der hohen Anzahl von Parametern, die diese Überstruktur beschreiben, nicht möglich.

1.5 Strukturverfeinerung aller Datensätze

1.5.1 2x2x2 Überstruktur

P (GPa)	10 ⁻⁴ [1]/1/	10 ⁻⁴ [2]/2/	0.33/3/
01-x	0.0829(8)	0.085(2)	0.077(2)
01-y	0.196(1)	0.195(3)	0.196(3)
01-z	0.2428(3)	0.2417(7)	0.2414(8)
02-x	0.602(1)	0.605(2)	0.607(2)
02-y	0.6996(8)	0.704(2)	0.707(3)
02-z	0.2623(6)	0.272(1)	0.271(1)
03-x	0.1042(9)	0.103(3)	0.100(3)
03-y	0.7046(8)	0.701(3)	0.697(3)
03-z	0.2625(6)	0.257(1)	0.257(2)
04-x	0.5914(9)	0.588(2)	0.593(3)
04-y	0.2038(1)	0.206(3)	0.204(3)
04-z	0.2503(3)	0.2491(9)	0.250(1)
O-U	0.0111(5)	0.006(1)	0.009(1)
Li-z	0.329(2)	0.348(4)	0.323(6)
Li-U	0.025(2)	0.008(5)	0.018(5)
Al1-x	0.2541(9)	0.252(3)	0.257(2)
Al2-x	0.2497(6)	0.248(2)	0.249(1)
Si1-x	0.2516(9)	0.249(3)	0.249(1)
Si2-x	0.2471(5)	0.248(2)	0.247(1)
Al/Si-U	0.0067(3)	0.0067(5)	0.0074(5)
R ⁱ	0.027	0.041	0.047
R ^u	0.054	0.108	0.109
R ^g	0.042	0.043	0.046
M/S	303/1110	211/959	213/1021

Tab. 39: Ergebnisse der Verfeinerungen der 2x2x2 Überstrukturen in Abhängigkeit vom Druck. /n/ bedeutet Nr. des Datensatzes.

Die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen der 2x2x2 Überstruktur in Abhängigkeit vom Druck sind in Tab. 39 wiedergegeben. Die Ergebnisse des bei 0.33 GPa gemess-

senen Datensatzes zeigen ebenfalls wie die Messungen bei Normaldruck mit Druckzelle systematische Fehler in den (02-z)- und (03-z)-, sowie zusätzlich in der (01-x)-Koordinate. In allen anderen Parametern, außer den Temperaturfaktoren für Sauerstoff und Lithium und dessen z-Koordinate, unterscheidet sich der unter Druck gemessene Datensatz um weniger als 1.7σ (Diff.) von den Parametern der Normaldruckmessung mit Druckzelle. Bindungswinkel und Bindungsabstände unterscheiden sich bei einem Druck von 0.33 GPa um nicht mehr als 2σ von den bei Normaldruck mit Druckzelle bestimmten Werten. Damit sind keine Rückschlüsse auf strukturelle Änderungen der 2x2x2 Überstruktur von β -Eukryptit unter Drücken bis 0.33 GPa möglich.

1.5.2 1x1x2 Überstruktur

In Tab. 40 sind die Ergebnisse aller Strukturverfeinerungen in der hexagonalen 1x1x2 Überstruktur in Abhängigkeit von Druck aufgelistet.

Bis zu Drücken von 0.33 GPa einschließlich wurde eine feste Li-Ionen-Verteilung im Verhältnis 1:3 angenommen. Für höhere Drücke wurde eine Verteilung im Verhältnis 1:2 vorgegeben, wie die Untersuchungen an der metastabilen HI-Phase nahelegten.

Die (01-x)- und (01-y)-Koordinaten zeigen keine Abhängigkeit vom Druck. Für die (01-z)-Koordinate könnte eine Verkleinerung mit zunehmendem Druck angenommen werden. β -Eukryptit weist // c die größte Kompressibilität auf. Eine größere Änderung in der z-Koordinate des Sauerstoffs wäre damit sinnvoll.

Der O-Temperaturfaktor nimmt aus den an anderer Stelle schon diskutierten Gründen mit zunehmendem Druck zu. Die Temperaturfaktoren der Al/Si-Atome werden mit zunehmen-

Atomkoord./ Temp.fak.	P (GPa)						
	$10^{-4}/1/$	$10^{-4}/2/$	$0.33/3/$	$0.82/5/$	$1.45/6/$	$2.0/7/$	$10^{-4}/13/$
O1-x	0.1902(7)	0.192(1)	0.190(1)	0.193(2)	0.191(2)	0.192(2)	0.1921(8)
O1-y	0.4021(7)	0.4034(8)	0.4023(9)	0.402(1)	0.402(1)	0.402(1)	0.4028(9)
O1-z	0.2545(3)	0.2546(3)	0.2545(4)	0.2545(4)	0.2539(4)	0.2532(5)	0.2539(2)
O1-U	0.0175(8)	0.018(1)	0.019(1)	0.024(1)	0.027(2)	0.028(2)	0.022(1)
Li-U	0.017(6)	0.005(7)	0.013(8)	0.02(1)	0.02(1)	0.01(1)	0.019(6)
Al/Si-U	0.0069(5)	0.0075(7)	0.0084(7)	0.0094(8)	0.0112(8)	0.0103(9)	0.0112(6)
R ⁱ	0.019	0.035	0.044	0.052	0.054	0.051	0.038
R ^u	0.053	0.081	0.080	0.097	0.097	0.108	0.054
R ^g	0.062	0.050	0.054	0.062	0.062	0.067	0.067
M/S	165/586	122/559	122/596	144/592	130/566	125/563	132/666

Tab. 40: Ergebnisse der Verfeinerungen der Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren, bestimmt aus allen Datensätzen (Testdatensätze, unter Druck gemessene Datensätze und Datensatz der metastabilen HI-Phase) der hexagonalen 1x1x2 Überstruktur von β -Eukryptit (/n/ bedeutet Nr. des Datensatzes).

dem Druck ebenfalls größer. Die Li-Temperaturfaktoren zeigten keine signifikante Änderung unter Druck (Abb. 50).

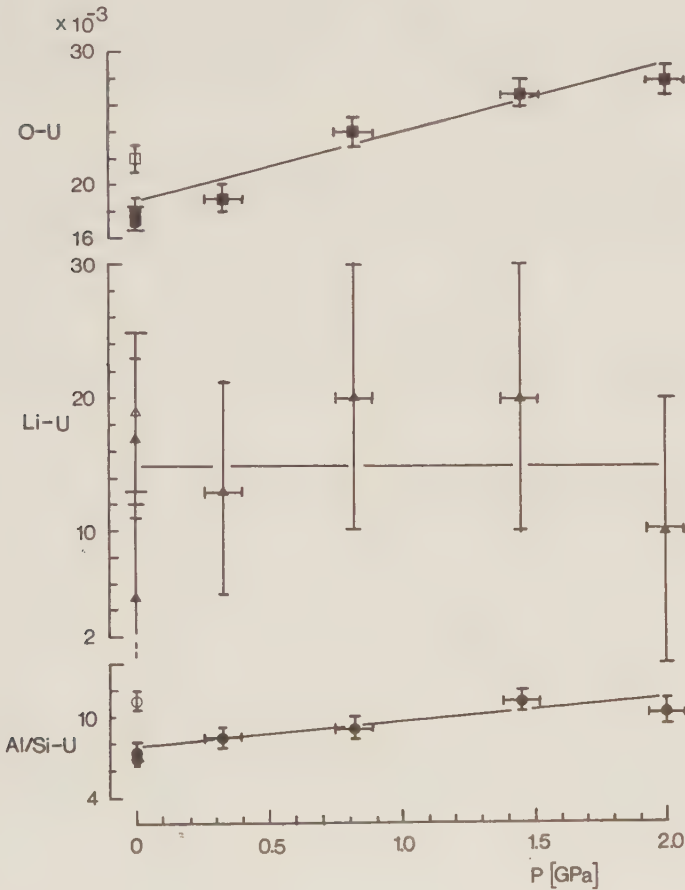


Abb. 50: Isotrope Temperaturfaktoren in Abhängigkeit vom Druck aus Verfeinerungen der $1 \times 1 \times 2$ Überstruktur (nicht ausgefüllte Symbole geben die entsprechenden Werte für die metastabile HI-Phase an).

Die Analyse der O-O-Bindungsabstände (Tab. 41) zeigt eine leichte Kompression der Sauerstoffpackung bis 2.0 GPa.

Die an der HI-Phase beobachtete Bindungsverkürzung der Al-O-Bindung setzt sich unter zunehmendem Druck fort. Ausgehend von der N-Phase (1.743(3) Å) erhält man einen Wert von 1.712(9) Å für den Al-O-Bindungsabstand bei einem Druck von 2.0 GPa.

In der 1x1x2 Projektion zeigen die LiO_4 -Tetraeder, die über gemeinsame O-Atome an die AlO_4 -Tetraeder gekoppelt sind, ebenfalls signifikante Bindungsverkürzungen unter Druck. Dies entspricht den Erwartungen.

Die Tetraederwinkel O-T-O (T=Al, Si, Li) ändern sich als Funktion vom Druck in der 1x1x2 Projektion nur wenig. Der Bindungswinkel Si-O-Al bleibt konstant.

Aus diesen Beobachtungen könnte vermutet werden, daß die primären strukturellen Änderungen von β -Eukryptit unter Druck vermutlich durch eine leichte Verdrehung und/oder Verkipfung der AlO_4 - und LiO_4 -Tetraeder verursacht werden. Eine Kompression der Al-O- und Si-O-Bindungen ist nach KÖPKE (1985) bis 2.0 GPa nicht zu erwarten. Zudem befinden sich die o.g. Bindungslängen für Al-O bei Normaldruck und bei 2.0 GPa in dem Bereich, in dem dieser Bindungsabstand bereits bei Normaldruck in der 2x2x2 Überstruktur variiert (TSCHERRY, SCHULZ und LAVES, 1972). Eine Verkleinerung der LiO_4 -Tetraederwinkel ist wahrscheinlich.

Ein Vergleich der Absolutwerte dieser verschiedenen Bindungsabstände und -winkel als Funktion vom Druck ist nicht sinnvoll, da aus den Projektionen nur Hinweise auf strukturelle Änderungen verschiedener Koordinationspolyeder zu erhalten sind, wie dies z.B. für das AlO_4 - und LiO_4 -Tetraeder möglich war.

Bdgs.längen/ Bdgs.winkel	Mult. N	P(GPa)					
		$10^{-4}/1/$	$10^{-4}/2/$	0.33/3/	0.82/5/	1.45/6/	$10^{-4}/13/$
Si-O	4	1.597(3)	1.599(6)	1.593(6)	1.602(9)	1.593(7)	1.603(3)
O ³ -O ⁷	2	2.470(5)	2.480(9)	2.47(1)	2.48(2)	2.46(1)	2.486(5)
O ³ -O ⁶	2	2.662(6)	2.67(1)	2.67(1)	2.69(2)	2.66(2)	2.673(7)
O ⁶ -O ⁷	2	2.686(6)	2.681(8)	2.680(8)	2.69(1)	2.68(1)	2.691(6)
O ³ -Si-O ⁷	2	101.3(2)	101.6(4)	101.3(4)	101.1(6)	101.3(4)	101.6(2)
O ³ -Si-O ⁶	2	113.0(2)	113.2(3)	112.9(4)	113.8(5)	113.1(4)	112.9(2)
O ⁶ -Si-O ⁷	2	114.5(2)	113.9(4)	114.5(4)	113.8(5)	114.4(4)	114.1(3)
Al-O	4	1.743(3)	1.737(6)	1.741(6)	1.723(9)	1.723(7)	1.729(3)
O ⁵ -O ¹²	2	2.751(5)	2.75(1)	2.75(1)	2.72(2)	2.71(1)	2.735(5)
O ⁹ -O ¹²	2	2.878(6)	2.86(1)	2.88(1)	2.84(2)	2.86(2)	2.858(7)
O ² -O ⁹	2	2.905(6)	2.894(8)	2.900(8)	2.88(1)	2.870(9)	2.880(6)
O ⁵ -Al-O ¹²	2	104.3(2)	104.7(4)	104.3(4)	104.1(6)	103.9(4)	104.2(2)
O ⁹ -Al-O ¹²	2	111.3(2)	111.0(3)	111.4(3)	111.1(5)	111.9(4)	111.5(2)
O ⁵ -Al-O ⁹	2	112.9(2)	112.9(3)	112.8(3)	113.3(5)	112.8(4)	112.8(2)

Si-O-Al	1	149.0(2)	149.4(2)	149.1(3)	148.9(3)	149.0(3)	149.1(3)
Li(1)-O	4	2.075(3)	2.081(4)	2.073(4)	2.067(4)	2.051(5)	2.072(4)
O ⁹ -O ¹²	2	3.656(7)	3.668(7)	3.654(8)	3.644(9)	3.63(1)	3.658(8)
O ⁵ -O ⁹	2	3.677(7)	3.672(7)	3.672(9)	3.674(8)	3.651(9)	3.675(7)
O ⁵ -Li(1)-O ¹²	2	83.0(2)	82.7(3)	83.1(3)	82.3(5)	82.5(4)	82.4(2)
O ⁹ -Li(1)-O ¹²	2	123.5(2)	123.6(3)	123.5(4)	123.7(4)	124.0(3)	124.0(2)
O ⁵ -Li(1)-O ⁹	2	124.7(2)	125.0(3)	124.6(3)	125.5(4)	124.8(4)	125.0(2)
Li(2)-O	4	2.030(3)	2.034(4)	2.028(4)	2.021(4)	2.019(4)	2.032(4)
O ⁶ -O ⁷	2	3.673(7)	3.675(8)	3.671(9)	3.645(8)	3.640(9)	3.671(7)
O ³ -Li(2)-O ⁷	2	75.0(2)	75.1(3)	74.8(3)	75.5(5)	75.2(4)	75.4(2)
O ³ -Li(2)-O ⁶	2	128.5(2)	128.7(3)	128.5(4)	128.7(4)	128.4(4)	128.3(2)
O ⁶ -Li(2)-O ⁷	2	129.6(2)	129.2(4)	129.7(4)	128.7(5)	129.4(4)	129.2(2)

Tab. 41: Bindungslängen und Bindungswinkel bestimmt aus allen gemessenen Datensätzen (Testdatensätze, unter Druck gemessene Datensätze und Datensatz der metastabilen HI-Phase) der hexagonalen 1x1x2 Überstruktur von β -Eukryptit (/n/ bedeutet Nr. des Datensatzes)

Die folgenden Abb. 51 und Abb. 52 dienen zu Erläuterung der Tab. 41 und veranschaulichen die Bindungsverhältnisse in der hexagonalen $1 \times 1 \times 2$ Überstruktur.

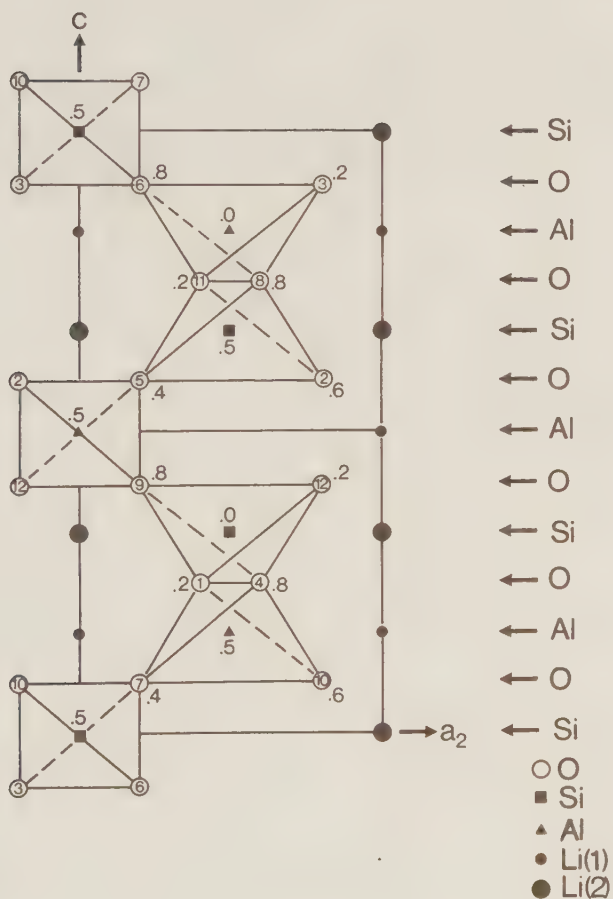


Abb. 51: Schematische Darstellung (Projektion) der hexagonalen $1 \times 1 \times 2$ Überstruktur in der a_2/c -Ebene.

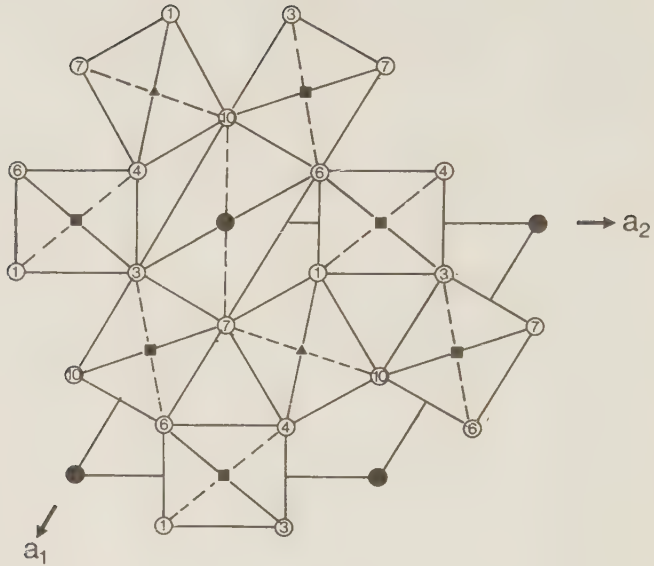


Abb. 52: Schematische Darstellung (Projektion) der hexagonalen $1 \times 1 \times 2$ Überstruktur in der a_1/a_2 -Ebene.

In der folgenden Tab. 42 sind die idealen Koordinaten aller Sauerstoff-Atome der $1 \times 1 \times 2$ Überstruktur aufgelistet. Dies dient der Erläuterung der Abb. 51 und Abb. 52.

Nr.	x	y	z	Nr.	x	y	z
1	0.2	0.4	0.25	7	0.4	0.2	0.0833
2	0.6	0.8	0.5833	8	0.8	0.6	0.75
3	0.2	0.8	0.9166	9	0.8	0.2	0.4166
4	0.8	0.6	0.25	10	0.6	0.8	0.0833
5	0.4	0.2	0.5833	11	0.2	0.4	0.75
6	0.8	0.2	0.9166	12	0.2	0.8	0.4166

Tab. 42: Ideale Koordinaten aller O-Atome in der Elementarzelle der hexagonalen $1 \times 1 \times 2$ Überstruktur.

1.5.3 1x1x1 Struktur

In Tab. 43 sind die Ergebnisse der Verfeinerungen der 1x1x1 Struktur in Abhängigkeit vom Druck wiedergegeben.

Die O1-x-Koordinaten ändern sich als Funktion vom Druck in der gemittelten 1x1x1 Struktur nicht.

Der O-U33-Temperaturfaktor zeigt den signifikant größten Anstieg mit zunehmendem Druck. Der isotrope Li-U-Temperaturfaktor zeigt keinen systematischen Gang. Für die anisotropen Temperaturfaktoren von Al und Si kann eine leichte Zunahme unter Druck angenommen werden.

Daß mit diesen Daten keine präzise Interpretation der strukturellen Veränderungen unter Druck möglich ist, ist plausibel, da es sich hier um die Verfeinerung einer gemittelten Struktur handelt, die durch Überlagerung von 18 Elementarzellen zustande kommt, ausgehend von einer rhombischen Zelle der Größe $3 \times 3 \times 2$. Festgestellt werden kann die mehr oder weniger starke Zunahme der Temperaturfaktoren der Atome der Gerüststruktur als Funktion vom Druck, was auf eine zunehmende Verzerrung der Gerüststruktur unter Druck hinweisen könnte.

Ein weiterer Grund für geringe strukturelle Änderungen in Abhängigkeit vom Druck ist der relativ hohe Kompressionsmodul von β -Eukryptit und der hierzu im Verhältnis sehr geringe Druckbereich bis 2.29 GPa, der für Untersuchungen an Einkristallproben unter Druck zur Verfügung steht. Zudem wird durch die Phasenumwandlung in die HI-Phase bei 0.6 GPa bereits ein Gleichgewicht unter Druck gewonnen, sodaß bis zu einem Druck von 2.29 GPa auf Grund dieser Phasenumwandlung nur noch geringe strukturelle Änderungen zu erwarten sind.

Atomkoord. / Temp. fak.	P (GPa)						
	$10^{-4}/1$	$10^{-4}/2$	0.33/3	0.82/5	1.45/6	2.07/7	$10^{-4}/13$
01-x	0.1902(7)	0.192(1)	0.190(1)	0.193(2)	0.191(2)	0.192(2)	0.1921(8)
01-U11	0.0173(6)	0.015(2)	0.021(2)	0.017(2)	0.020(2)	0.021(3)	0.0176(5)
01-U22	0.0123(8)	0.007(2)	0.008(2)	0.012(2)	0.015(3)	0.015(3)	0.0134(6)
01-U33	0.0253(6)	0.027(2)	0.028(1)	0.035(2)	0.037(2)	0.039(2)	0.0271(9)
01-U13	0.0088(5)	0.006(1)	0.007(1)	0.010(2)	0.010(2)	0.010(2)	0.0106(6)
Li-U11	0.013(4)	0.004(9)	0.02(1)	0.01(1)	0.01(1)	0.01(1)	0.011(3)
Li-U22	0.017(7)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(2)	0.02(2)	0.01(2)	0.019(5)
Li-U33	0.033(4)	0.03(1)	0.03(1)	0.03(1)	0.03(1)	0.03(1)	0.037(6)
Al/Si-U11	0.0070(5)	0.007(1)	0.008(1)	0.009(1)	0.011(1)	0.010(1)	0.065(3)
Al/Si-U22	0.0071(5)	0.006(1)	0.007(1)	0.008(2)	0.010(2)	0.009(2)	0.0067(3)
Al/Si-U33	0.0073(3)	0.0075(7)	0.0084(1)	0.0093(8)	0.0097(9)	0.010(1)	0.0069(3)
R ⁱ	0.017	0.034	0.043	0.051	0.053	0.050	0.031
R ^u	0.022	0.056	0.052	0.073	0.069	0.080	0.020
R ^g	0.024	0.034	0.037	0.044	0.045	0.050	0.022
M/S	133/483	96/458	96/492	115/494	104/464	99/459	134/2175

Tab. 43: Ergebnisse der Verfeinerungen der Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren, bestimmt aus allen Datensätzen (Testdatensätze, unter Druck gemessene Datensätze und Datensatz der metastabilen H_i-Phase) der hexagonalen 1x1x1 Überstruktur von β -Eukryptit (/n/ bedeutet Nr. des Datensatzes).

1.6 Kinetische Untersuchungen

Ein interessanter Aspekt des Phasenübergangs von der N-Phase in die HI-Phase ist die Zeitabhängigkeit dieser Phasenumwandlung vom Grad der Überschreitung der Phasengrenze in Richtung HI-Phase, d.h. in Richtung auf höhere Drücke. Wie bei der Gitterkonstantenbestimmung am Kristall (2) beobachtet wurde, wandelt sich β -Eukryptit aus der Normaldruck-Phase in die Hochdruck-Phase I innerhalb von 36 h bei einem konstanten Druck von 0.7 GPa um. Durch die Vermessung der Gitterkonstanten vor und nach der Phasenumwandlung und durch die Messung von kleinen Teildatensätzen, die Hauptstruktur- (HSR), c-Überstruktur- (CÜSR) und a-Überstrukturreflexe (AÜSR) enthielten, konnte die Umwandlung in die HI-Phase eindeutig nachgewiesen werden. Da die Reaktion unter geringerem Druck vermutlich langsamer und damit experimentell besser zugänglich sein würde, wurde eine zeitabhängige Vermessung folgender Reflexe bei einem konstanten Druck von 0.6 GPa vorgenommen:

HSR : (244), (244)
 CÜSR : (003), (003), (021), (021)
 AÜSR : (113), (113), (013), (013)

Es wurde hierfür ein separates Datenfile angelegt, mit dessen Hilfe die o.g Reflexe in ununterbrochener Reihenfolge über einen Zeitraum von 150 h vermessen werden konnten. Alle Parameter, Aufbringen des Druckes, Druckerhöhungen etc. wurden exakt zeitlich protokolliert.

Die mit dem Proben-Einkristall und dem Rubin-Einkristall präparierte Druckzelle wurde auf einen Anfangsdruck von 0.28 GPa gebracht, der eine über 24 h angenommene Umwandlungsrate von 0 % abschätzen läßt. Dies ist notwendig, um eine Orientierungsmatrix des Proben-Einkristalls festzulegen. Das Aufstellen und die Verfeinerung der Orientierungsmatrix kann am Beginn einer neuen Messung bis zu 48 h dauern, d.h. bei einem Anfangsdruck von 0.6

GPa wäre die Umwandlung fast zur Hälfte abgelaufen, bevor mit der eigentlichen Messung der Intensitäten begonnen werden könnte. Deshalb wurde dieser geringe Anfangsdruck von 0.28 GPa gewählt und eine Druckerhöhung auf 0.6 GPa erst bei festgelegter Orientierungsmatrix vorgenommen. Sie muß dann ebenfalls verfeinert werden, doch ist diese Prozedur wesentlich weniger zeitaufwendig, da ausreichende Vorinformationen vorliegen. Mit diesen Voraussetzungen kann der Beginn der Umwandlung in die HI-Phase ausreichend gut erfaßt werden.

Die Orientierungsmatrix des Proben-Einkristalls bei einem Druck von 0.28 GPa konnte innerhalb von 24 h festgelegt und verfeinert werden. Danach wurde der Druck auf die Probe auf 0.6 GPa erhöht. Es dauerte nur 4 h bis die Orientierungsmatrix verfeinert war und die Datensammlung gestartet werden konnte. D.h. die ersten 4 h, die der Kristall unter einem Druck von 0.6 GPa stand, konnten keine Intensitäten gemessen werden. Das ist eine Ausfallzeit von nur 4 % bei einer angenommenen Meßzeit von 100 h.

Zur Gitterkonstantenbestimmung wurde die Messung zweimal kurz unterbrochen (Rauten in Abb. 53), um auf diese Weise neben einer erneuten Verfeinerung der Orientierungsmatrix eine Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Intensität der a-Überstrukturreflexe zu erhalten.

Nach einer Meßzeit von 96 h wurde für die a-Überstrukturreflexe keine Intensität mehr gemessen. Die Intensität des Hauptstrukturreflexes und der (021), (02 $\bar{1}$) c-Überstrukturreflexe blieb konstant, die (003), (00 $\bar{3}$) c-Überstrukturreflexe verloren ca. 20 % ihrer anfänglichen Intensitäten.

Mit diesem Experiment wurde erstmals die Intensität von Überstrukturreflexen als Funktion der Zeit in einer Diamant-Stempel-Apparatur mit Hilfe eines automatischen Einkristalldiffraktometers vermessen.

Die Meßergebnisse sind in den Abb. 53 bis 55 wiedergegeben. Abb. 53 zeigt den linearen Abfall der Intensität des (113) a-Überstrukturreflexes mit der Zeit.

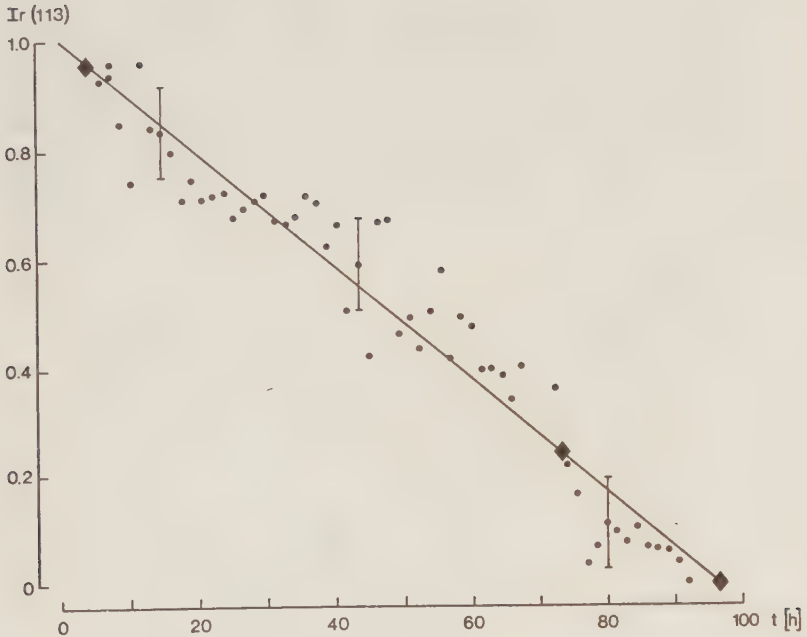


Abb. 53: Intensitätsabfall des (113) a-Überstrukturreflexes mit der Zeit bei einem konstanten Druck von 0.6 GPa

◆ Gitterkonstantenmessung, ● Kristall (3)

Ergebnisse aus der Geradenanpassung:

$$I_r(t=0) = 1.0$$

$$t(I_r=0) = 96(3) \text{ h}$$

$$\text{Umwandlungsrate: } 173(7) \cdot 10^{-6} I_r/h$$

$$\text{Korrelationskoef.: } -0.962$$

Anzahl der Meßpunkte: 56 Friedelpaare von (113) Reflexen

Auf Grund der schlechten Statistik des gemessenen α -Überstrukturreflex ist eine große Streuung der Meßergebnisse zu beobachten. Deshalb wurde an diese Meßwerte eine Gerade mit Hilfe des Least-Squares-Verfahrens angepaßt. Ein Kurvenanpassung ist hier nicht möglich. Aus der Steigung dieser Kurve zu verschiedenen Zeiten t wäre es nach der differentiellen Methode von VAN T'HOFF (1884) möglich gewesen, eine Aussage über die Ordnung der Reaktion zu machen. Für eine konstante Steigung, wie dies bei einer Geradenanpassung der Fall ist, spricht man von der Ordnung Null der Phasenumwandlung, d.h. der Anteil an nicht umgeordneten Li-Ionen wäre unabhängig

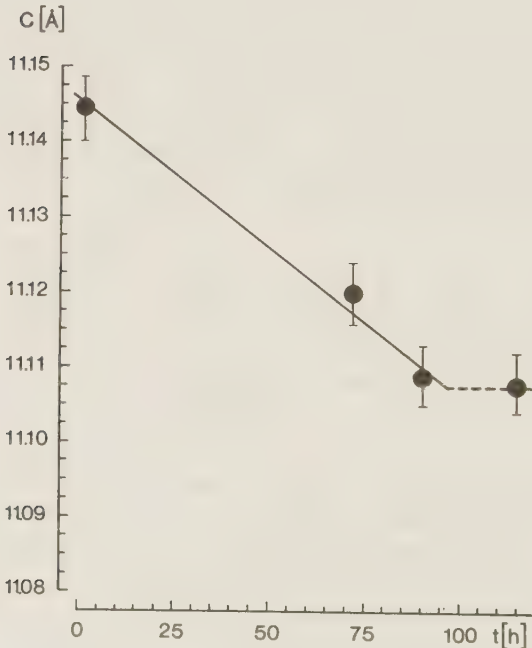


Abb. 54: Änderung der c -Gitterkonstante als Funktion der Zeit bei einem konstanten Druck von 0.6 GPa. ● Kristall (3)

von der Reaktionsgeschwindigkeit. Wie der Korrelationskoeffizient (-0.962) zeigt, gibt eine Geradenanpassung den zeitlichen Verlauf des a-Überstrukturreflexes gut wieder. Abb. 54 zeigt die Abnahme der c-Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Zeit.

In Abb. 55 ist die relative Intensität des (113) Reflexes gegen die c-Gitterkonstante aufgetragen. Hiermit ist es möglich für Ordnungsgrade, die zwischen einer Verteilung von 1:2 und 1:3 liegen, bei Kenntnis der relativen Intensität des (113) a-Überstrukturreflexes im streng geordneten Zustand (1:3), Abschätzungen vorzunehmen.

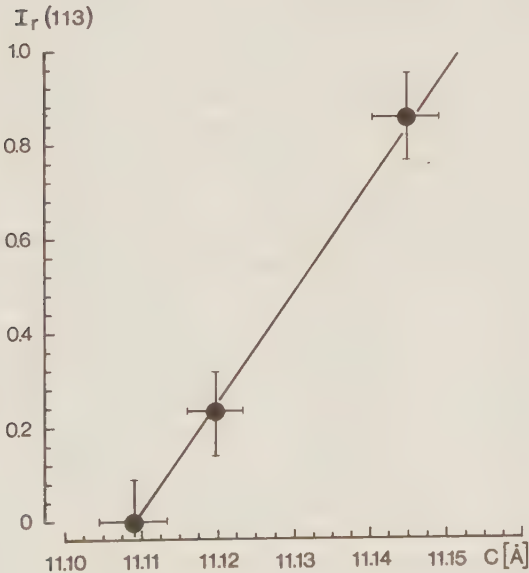


Abb. 55: Beziehung zwischen relativer Intensität des (113) Reflexes und der c-Gitterkonstanten

● Kristall (3)

2.

UNTERSUCHUNGEN AN PULVERPROBEN

2.1

Untersuchungen an abgeschreckten Proben

Ein Versuch, die Phasenumwandlung in die HII-Phase näher zu beschreiben, wurde am Mineralogisch-Petrologischen Institut der Universität Bonn unternommen. Die Hochdruckabteilung, geleitet von Herrn Dr. G. Nover, stellte hierfür freundlicherweise eine Belt-Apparatur zur Verfügung, in die in einer Goldkapsel eingeschlossenes pulverförmiges δ -Eukryptit eingebracht wurde. Die zylinderförmige Goldkapsel besaß einen Durchmesser von 5 mm und eine Höhe von ebenfalls 5 mm. Die darin befindliche Probe wurde einem Druck von 3.0 GPa bei Zimmertemperatur über einen Zeitraum von 20 h ausgesetzt. Mit diesen Parametern befand sich die Probe im Stabilitätsfeld der HII-Phase. Durch Entlasten der Apparatur innerhalb einer Minute von 3.0 GPa auf Normaldruck wurde die Probe abgeschreckt und sofort ein Pulverdiagramm angefertigt. Im Vergleich mit dem Diagramm, das von der Ausgangssubstanz (Normaldruck-Phase (Abb. 56)) angefertigt wurde, zeigten die Intensitäten keine signifikanten Unterschiede. Eine Least-Squares-Verfeinerung der Gitterkonstanten mit Hilfe der aus dem Pulverdiagramm bestimmten d-Werte zeigte eine Verkleinerung der c-Gitterkonstanten um 0.012 Å (Tab. 46). Diese Änderung ist kleiner, als der an Einkristallen gefundene Wert. Beachtet werden muß jedoch, daß die verwendeten Kristalle eine signifikant kleinere c-Gitterkonstante bei Normaldruck aufwiesen, als die früher untersuchten Einkristalle. Dies könnte mit einer nicht vollständig geordnete Li-Ionen-Verteilung begründet werden, wie dies bei verschiedenen Kristall-Individuen durch das Auftreten von relativ schwachen und in Richtung a^* diffus ausgeschwänzten a-Überstrukturreflexen mit Hilfe von Präzessionsaufnahmen beobachtet werden konnte.

Die gemessenen und berechneten 2θ -Werte sind in den Tab. 44 und 45 aufgelistet.

h k l	2θ (beob.)	2θ (ber.)	$2\theta(\text{beob.}-\text{ber.})$
2 0 0	19.46	19.44	0.02
2 0 1	21.00	21.02	-0.02
2 0 2	25.10	25.18	-0.08
2 2 0	34.06	34.08	-0.02
2 0 4	37.76	37.74	0.02
4 0 0	39.58	39.58	0.00
4 0 2	42.94	42.89	0.05
2 2 4	47.50	47.48	0.02
4 0 4	51.84	51.81	0.03
2 0 6	53.22	53.20	0.02
4 2 2	55.96	55.93	0.03
6 0 0	61.14	61.10	0.04
4 2 4	63.56	63.53	0.03
4 0 6	64.68	64.68	0.00
6 0 4	70.66	70.69	-0.03
4 4 0	71.84	71.90	-0.06
4 2 6	75.20	75.23	-0.03
6 2 2	77.58	77.59	-0.01
6 2 4	84.25	84.24	0.01
8 0 0	85.40	85.39	0.01

Tab. 44: Beobachtete und berechnete 2θ -Werte für die Normaldruck-Phase ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$)

h k l	2θ (beob.)	2θ (ber.)	$2\theta(\text{beob.}-\text{ber.})$
2 0 0	19.48	19.47	0.01
2 0 1	21.08	21.09	-0.01
2 0 2	25.18	25.22	-0.04
2 2 0	34.12	34.11	0.01
2 0 4	37.80	37.81	-0.01
4 0 0	39.60	39.60	0.00
4 0 2	42.90	42.92	-0.02
2 2 4	47.54	47.54	0.00
4 0 4	51.84	51.86	-0.02
2 0 6	53.24	53.26	-0.02
4 2 2	55.98	55.95	0.03
6 0 0	61.10	61.11	-0.01
4 2 4	63.56	63.57	-0.01
4 0 6	64.78	64.76	0.02
6 0 4	70.72	70.72	0.00

Tab. 45: Beobachtete und berechnete 2θ -Werte für die Hochdruck-Phase I. ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$)

Gitterk.	Normaldruck-Phase	Hochdruck-Phase I
a (Å)	10.484(3)	10.488(3)
c (Å)	11.150(7)	10.138(4)
R^u	0.0005	0.00034

Tab. 46: Gitterkonstanten der Pulverproben vor und nach dem Druckversuch.

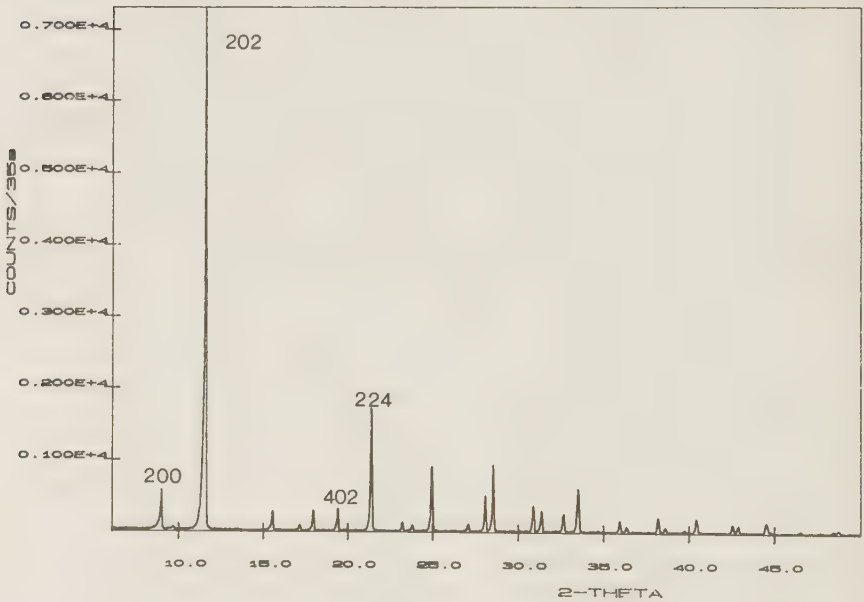


Abb. 56: Pulverdiagramm der Normaldruck-Phase von β -Eu-kryptit (Mok_α , $\lambda=0.7107$ Å)

Eine Rückumwandlung der HII-Phase über die HI-Phase in die N-Phase konnte im Gegensatz zu MOROSIN and PEERCY (1975) auch nach einigen Monaten nicht beobachtet werden. Es blieb die HI-Phase metastabil vorhanden.

2.2 Winkeldispersive Untersuchungen -in situ-

Winkeldispersive Untersuchungen, die mit freundlicher Unterstützung von Dr. habil. K. Syassen am MPI für Festkörperforschung in Stuttgart durchgeführt werden konnten, zeigten unter Druck *in situ* eine signifikante Änderung des Pulverdiagramms. Bei Überschreiten der Phasengrenze von der HI-Phase in die HII-Phase treten neben den Reflexen der HI-Phase mit Sicherheit zwei neue Reflexe mit deutlicher Intensität auf (Abb. 57), wobei ein weiterer Reflex u.U. durch statistische Schwankungen im Untergrund vorgetäuscht sein könnte.

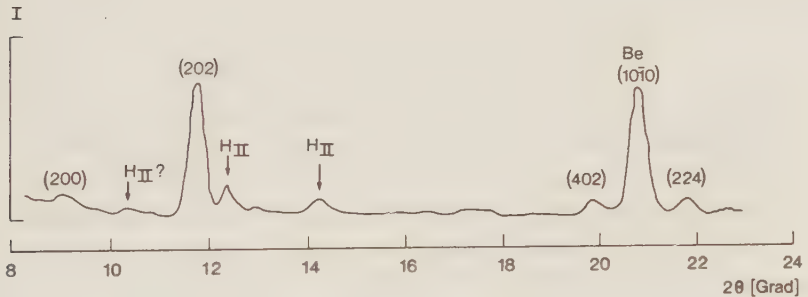


Abb. 57: Pulverdiagramm von β -Eukryptit (HII-Phase) bei 3.0 GPa und R.T., Mok $_{\alpha}$.

Die Ergebnisse aus Pulverdaten stimmen mit den aus Einkristallaufnahmen gewonnenen Ergebnissen überein. Bei *in situ* Untersuchungen mit Hilfe von Präzessionsaufnahmen konnte die Aufspaltung des (202) Reflexes beobachtet werden. Im Pulverdiagramm sind Reflexe mit den d -Werten von 3.47 und 3.29 zu beobachten. Die mit Hilfe von Filmaufnahmen gemessene Aufspaltung in 2θ : ($d^1_{\text{HII}} = 3.51(1) \text{ \AA}$, $d^2_{\text{HII}} = 3.35(1) \text{ \AA}$) entspricht dem Wert, der aus dem Pulverdiagramm gewonnen wurde (Tab. 47), unter Berücksichtigung, daß die Untersuchungen am Einkristall bei einem um 0.55 GPa niedrigeren Druck durchgeführt wurden.

Hochdruck-Phase II, 3.0 GPaHI-Phase, 10^{-4} GPa

h k l	2 θ	d-Wert	I	d-Wert	I
2 0 0	9.20	4.43	7	4.56	8
HII?	10.64	3.84	3	----	-
2 0 2	11.75	3.47	100	3.51	100
HII	12.40	3.29	20	----	-
HII	14.27	2.86	10	----	-
4 0 2	19.86	2.06	10	2.11	4
2 2 4	21.79	1.88	10	1.91	22

Tab. 47: hkl (bezgl. 2x2x2 Überstruktur), 2 θ -, d-Werte und Intensitäten der HII-Phase im Vergleich zu d-Werten und Intensitäten der HI-Phase bei Normaldruck (Mok_{α}).

Damit sind auch die etwas größeren d-Werte aus den Filmaufnahmen zu erklären. Die Aufspaltung könnte durch eine Symmetrieeinminderung der in erster Näherung noch hexagonalen gemittelten 1x1x1 Struktur in eine rhombisch verzerrte Struktur verursacht sein. Dies würde eine logische Entwicklung darstellen, die sich an eine rhombische Verzerrung der 3x3x2 Überstruktur anschließt. Die Intensität des (402) Reflexes der HII-Phase ist signifikant größer als die des entsprechenden Reflexes der HI-Phase. Eine Transformation in die α -Phase von Eukryptit ist durch die statistische Verteilung der Si-/Al-Atome in dieser Phase stark gehemmt und damit unwahrscheinlich. Ein Ordnungs-, Unordnungsübergang für Si und Al ist nur bei hohen Temperaturen wahrscheinlich.

REITHMAYER (1988) konnte den Transformationsdruck von ca. 2.3 GPa durch Untersuchungen bei in situ Bedingungen bestätigen.

Differenziertere Ergebnisse lassen sich aus den Ergebnissen eigener Messungen bei Berücksichtigung der geringen Anzahl von Reflexen nicht erhalten. Eine Vervoll-

ständigung des P-T-Diagramms durch Ergebnisse der eigenen Arbeit ist nicht möglich, da die eigenen Untersuchungen von der metastabilen Phase β -Eukryptit ausgingen und die Versuche nicht im thermodynamischen Gleichgewicht durchgeführt werden konnten. Weitere Untersuchungen unter Druck, z.B. in einer beheizbaren Beltapparatur mit Hilfe von Synchrotronstrahlung als Röntgenstrahlungsquelle, sollten sich anschließen, da hiermit auf Grund der höheren Intensität und der geringeren Halbwertsbreite der Reflexprofile eine wesentlich bessere Auflösung zu erreichen ist und kinetische Hemmungen durch Versuche bei höheren Temperaturen beseitigt werden könnten.

VII. LITERATURVERZEICHNIS

H. Ahsbahs (1984)

Privatmitteilung

U. v. Alpen, E. Schönherr, H. Schulz and G. Talat (1977)
 β -eucryptite - one dimensional Li-ionic conductor.

Elektrochimica Acta 22, 805 - 807

U. v. Alpen, H. Schulz, G.H. Talat und K.H. Thiemann (1977)
 Phasenübergang von dreidimensionaler zu quasi-eindimensionalen Ordnung im β -Eukryptit (LiAlSiO_4).

Z. Kristallogr. 146, 89

J.D. Barnett, S. Block and G.J. Piermarini (1973)

An optical fluorescence system for quantitative pressure measurement in the diamond-anvil cell.

Rev. Sci. Instrum. 44, No.1, 1 - 9

M. Behruzi und Th. Hahn (1967)

Kristallisation und Polymorphie von Hoch-Eukryptit (LiAlSiO_4).

Naturwiss. 54, 643

M. Behruzi und Th. Hahn (1971)

Hoch- LiAlSiO_4 und verwandte Phasen im System LiAlSiO_4 - LiGaSiO_4 - LiAlGeO_4 - LiGaGeO_4 .

Z. Kristallogr. 133, 405 - 421

M. Behruzi und Th. Hahn (1977)

Struktur und thermische Ausdehnung des ungeordneten β -Eukryptits.

Naturwiss. 55, 12 - 13

H. Böhm (1983)

Modulated structures at phase transitions.

Amer. Mineral. 68, 11 - 17

M.J. Buerger (1948)

Crystals based on the silica structures.

Amer. Mineral. 33, 751

M.J. Buerger (1954)

The stuffed derivatives of the silica structures.

Amer. Mineral. 39, 600 - 614

H. d'Amour, W. Denner and Heinz Schulz (1979)

Structure determination of α -quartz up to 68×10^8 Pa.

Acta Crystallogr. B35, 550 - 555

R.A. Forman, G.J. Piermarini, J.D. Bassett and S. Block
(1972)

Pressure measurement made by the utilization of ruby
sharp line luminescence.

Science 176, 284

D. Ganguli (1975)

Crystal chemistry of phenakite structures.

N. Jb. Miner. Abh. 123, No.3, 313 - 329

H. Guth (1979)

Strukturuntersuchungen an dem eindimensionalen Li-Ionen-
leiter β -Eukryptit (LiAlSiO_4) mit Hilfe von Neutronen-
beugung.

Diss., Univ. Karlsruhe

W.C. Hamilton (1965)

Significance tests on the crystallographic R-faktor.

Acta. Crystallogr. 18, 502 - 510

R.A. Hatch (1943)

Phase equilibrium in the system: $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Amer. Mineral. 28, Nos.9 and 10, 471 -496

R.M. Hazen and L.W. Finger (1982)

Comparative crystal chemistry.

J. Wiley & Sons

K.-H. Hesse (1985)

Crystal structure of natural and synthetic α -eucryptit,
 LiAlSiO_4 .

Z. Kristallogr. 172, 147 - 151

International Tables for x-ray crystallography, Vol.
 I-IV (1965, 1974). The Kynoch Press, Birmingham.

International Tables for crystallography, Vol. A. (1987)
 D. Reidel Publishing Company, Dordrecht

Th. Isaacs and R. Roy (1958)

The α - β inversion in eucryptite and spodumene.

Geochimica et Cosmochimica Acta 15, 213 - 217

J.B. Jones (1968)

Al-O and Si-O distances in alumino silicate framework
 structures.

Acta Crystallogr. B24, 355 - 358

H.E. King, Jr. and L.W. Finger (1979)

Diffractioned beam crystal centering and its application to
 high-pressure crystallography.

J. Appl. Cryst. 12, 374 - 378

H.E. King, Jr. and Ch.T. Prewitt (1980)

Improved pressure calibration system using the ruby R_1
 fluorescence.

Rev. Sci. Instrum. 51, No.8, 1037 - 1039

J. Köpke (1985)

Einkristall-Strukturuntersuchungen unter hydrostati-
 schem Druck am Mineral Cordierit mit einer verbesserten
 Hochdruckzelle.

Dissertation, Universität Hamburg

C. Krause und H. Böhm (1982)

Antiphasendomänen in β -Eukryptit.

Z. Kristallogr. 159, 83 - 84

L.D. Landau und E.M. Lifschitz (1971)
Lehrbuch der theoretischen Physik.
Bd. V, 4. Auflage, Akademie Verlag Berlin

H. Lenz (1977)
Untersuchungen an einer Hochtemperaturphase des β -Eukryptits mit 5-facher Überperiode in a-Richtung.
Z. Kristallogr. 146, 103

L. Levien, Ch.T. Prewitt (1981)
High pressure crystal structure and compressibility of coesite.
Amer. Mineral. 66, 324 - 333.

W. Loewenstein and M. Loewenstein & Cia. (1954)
The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates.
Amer. Mineral. 93, 92 - 96

D. London and D.M. Burt (1982)
Chemical models for lithium aluminosilicate stabilities in pegmatites and granites.
Amer. Mineral. 67, 494 - 509

L. Lui, W.A. Bassett, T. Takahashi (1974)
Isothermal compression of a spinel phase of Co_2SiO_4 and Magnesium Ilmenite.
J. Geophys. Res. 79, 1171 - 1174

H.K. Mao and P.M. Bell (1978)
Carnegie Instit. Washington Year Book, 77, 904

H.D. Megaw (1973)
Studies in physics and chemistry; No.10, Crystal structures: A working approach, p.p. 453-459.
Philadelphia: W.B. Saunders

L. Merrill and W.A. Bassett (1974)

Miniature diamond anvil pressure cell for single crystal x-ray diffraction studies.

Rev. Sci. Instrum. 45, No.2, 290 - 294

B. Morosin and P.S. Peercy (1975)

Pressure-induced phase transition in β -eucryptite (LiAlSiO_4).

Phys. Lett. 53a, No.2, 147 -148

F.D. Murnaghan (1944)

The compressibility of media under extreme high pressures.

National Academy of Science 30, 244 - 247

K. Murthy and F.A. Hummel (1954)

Phase equilibria in the system lithium metasilicate - β -eucryptite.

J. Amer. Ceram. Soc. 37, No.1, 14 - 17

G.J. Piermarini, S. Block and J.D. Barnett (1973)

Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar.

J. Appl. Phys. 44, No. 12, 5377 - 5382

W.W. Pillars and D.R. Peacor (1973)

The crystal structure of beta eucryptite as a funktion of temperature.

Amer. Mineral. 58, 681 - 690

K. Reithmayer (1988)

Untersuchungen an pulverförmigen Proben unter Druck.

Diplomarbeit, Univ. München

R. Roy (1959)

Silica O, a new common form of silica.

Z. Kristallogr. 111, 185 - 189

R. Roy, D.M. Roy and E.F. Osborn (1950)

Compositional and stability relationships among the lithium aluminosilicates: eucryptite, spodumen and petalite.

J. Amer. Ceram. Soc. 33, No.5, 152 - 159

E. Schönherr and E. Schedler (1977)

The growth of β -LiAlSiO₄ crystals from high temperature solution in LiF - AlF₃ mixtures.

J. Crystal Growth 42, 289 - 292

H. Schulz and P.J. Huber (1971)

Dispersion analysis of single-crystal diffraktometer measurements. I. Methods of investigation.

Acta Crystallogr. A27, 536 - 539

H. Schulz (1971)

Dispersion analysis of single-crystal diffraktometer measurements. II. Variance analysis of a set of intensity measurements.

Acta Crystallogr. A27, 540 - 544

H. Schulz (1974)

Thermal expansion of beta eucryptite.

J. Amer. Ceram. Soc. 57, No.7, 313 - 318

H.Schulz and Ch. Baerlocher (1972)

Determination of a probably reflexion symmetrie by counting statistics shown in an example of the zeolithe, NaPl.

Acta Crystallogr. A28, 645 - 647

H. Schulz and V. Tscherry (1972)

Structural relations between the low- and high-temperature forms of β -eucryptite (LiAlSiO₄) and low and high quartz.

I. Low temperature form of β -eucryptite and low quartz.

Acta Crystallogr. B28, 2168 - 2173

H. Schulz and V. Tscherry (1972)

Structural relations between the low- and high-temperature forms of β -eucryptite (LiAlSiO_4) and low and high quartz.

II. High-temperature form of β -eucryptite and high quartz.

Acta Crystallogr. B28, 2174 - 2177

G.M. Sheldrick (1976)

SHELX-76, program for crystal structure determination.

University of Cambridge, England.

A. Skokan, A. Neuhaus und H.J. Meyer (1983)

Untersuchungen zum Phasenverhalten von LiAlSiO_4 , LiGaSiO_4 , LiAlGeO_4 und LiGaGeO_4 im Hochdruck-Hochtemperatur-Bereich bis 50 kbar und 1200 °C.

High Temp. - High Press. 15, 73 - 85

H. Sowa (1984)

Privatmitteilung

H. Sowa (1985)

Privatmitteilung

H. Sowa (1987)

Privatmitteilung

G.H. Stout and L.H. Jensen (1968)

X-ray structure determination

Mac Millan Publishing Co., Inc., New York, USA

V. Tscherry und R. Schmid (1971)

Züchtung und optische Eigenschaften von β -Eukryptit-Einkristallen LiAlSiO_4 .

Z. Kristallogr. 133, 110 - 113

V. Tscherry, H. Schulz and F. Laves (1972)
Average and super structure of β -eucryptite (LiAlSiO_4),
Part I. Average structure.

Z. Kristallogr. 135, 161 - 174

V. Tscherry, H. Schulz and F. Laves (1972)
Average and super structure of β -eucryptite (LiAlSiO_4),
Part II. Super structure.

Z. Kristallogr. 135, 175 - 198

J.H. van t'Hoff (1884)
Etudes de dynamique chimique.

F. Muller, Amsterdam, S. 87

R.C. Weast (1986-1987)
CRC handbook of chemistry and physics.
CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, USA

H.G.F. Winkler (1947)
Synthese und Kristallstruktur des Eukryptits, LiAlSiO_4 .
Acta Crystallogr. 1, 27

H.G.F. Winkler (1953)
Tief- LiAlSiO_4 (Eukryptit).
Acta Crystallogr. 6, 99

H.G.F. Winkler (1954)
Struktur und Polymorphie des Eukryptits (Tief- LiAlSiO_4).
Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrologie,
Bd.4, 233 - 242

VIII. ANLAGEN

1. Verzeichnis der wichtigsten Abkürzungen

HSR: Hauptstrukturreflexe
CÜSR: c-Überstrukturreflexe
AÜSR: a-Überstrukturreflexe

T_1 : Tetraederplätze in $(0,0,1/6)$
 $(0,0,1/2)$
 $(0,0,5/6)$

T_2 : Tetraederplätze in $(0,0,0)$
 $(0,0,1/3)$
 $(0,0,2/3)$

N-Phase: Normaldruck-Phase
HI-Phase: Hochdruck-Phase I
HII-Phase: Hochdruck-Phase II

Q: Gütefaktor aus dem CHI-Quadrat-Test, idealerweise gleich eins.

R_I^G : Gewichteter interner R-Wert aus dem CHI-Quadrat-Test (bezieht sich auf Intensitäten, I).

R^i : Gewichteter interner R-Wert aus Strukturverfeinerungen (bezieht sich auf Strukturfaktoren, F).

R^u: Ungewichteter R-Wert aus Strukturverfeinerungen (F).

R^g: Gewichteter R-Wert aus Strukturverfeinerungen (F).

CAD4: Automatisches Vierkreisdiffraktometer der
Firma ENRAF NONIUS.

[1]: Messung ohne Druckzelle

[2]: Messung mit Druckzelle

/n/: n bedeutet die Nr. der Datensammlung

M/S: Anzahl der gemittelten / ungemittelten Reflexe

2. Danksagung

Die Anregung zu vorliegender Arbeit verdanke ich Herrn Prof. Dr. H. Schulz. Für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit und eine Vielzahl von wertvollen Diskussionen danke ich ihm herzlich.

Frau Dr. H. Sowa danke ich ganz herzlich für die hervorragende Zusammenarbeit und zahlreiche fruchtbare Erörterungen.

Mein Dank gebührt ebenso Herrn P.D. Dr. W. Steuerer, der mich jederzeit mit hilfreichen Ratschlägen unterstützte, sowie die Software zum Betreiben des CAD4 mit Hochdruckzellen organisierte.

Danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr. E. Hinze für eine Reihe von wertvollen Gesprächen, sowie Herrn Prof. Dr. J. Behm für finanzielle Unterstützung.

Herr Dr. habil. K. Syassen und Herr Dr. K. Strößner unterstützten mich bei der Durchführung der Experimente am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart. Ihnen und Herrn Dr. Schönherr, der mir bereitwillig β -Eukryptit-Einkristalle zur Verfügung stellte, möchte ich auf diesem Wege Dank sagen. Weitere Einkristall-Proben stellte mir freundlicherweise Herr Prof. Dr. H. Böhm, Universität Mainz, zur Verfügung.

Dank schulde ich auch Herrn Dr. G. Nover vom Mineralogisch-Petrologischen Institut der Universität Bonn, sowie Herrn Dr. E. Huenges und Herrn H.J. Meurer, die mir bei der Durchführung von Druckversuchen zur Seite standen.

Eine wichtige Rolle für die Durchführung dieser Arbeit spielte die Werkstatt des Institutes. Stellvertretend möchte ich die Herren H. Plöckl, J. Müller und B. Kram-

mer nennen, die mich jederzeit engagiert durch die sorgfältige Bearbeitung aller Aufträge unterstützten. Herr J.J. Czsisar sorgte für die Wartung der Röntgenanlagen.

Frau R. Wunderlich danke ich herzlich für die akurate Ausführung aller Reinzeichnungen.

Frau A. Schmid möchte ich für die routinemäßigen röntgenographische Qualitätskontrollen an β -Eukryptit-Einkristallen danken.

Die Herren W. Schmidt und P. Holler der Elektronik-Werkstatt unterstützten mich dankenswerterweise beim Aufbau der elektronischen Bauteile des Druckmeßplatzes.

Spezielle Software-Probleme konnten in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. J. Schneider gelöst werden.

Danken möchte ich auch den Präparatoren Balling (LMU) und Roth (Geologisches Landesamt) für die Teilbearbeitung der Dünnschliffpräparate von β -Eukryptit-Einkristallen.

Herrn Dipl.-Min. K. Reithmayer danke ich für das Überlassen eines Normaldruck-Pulverdiagramms.

Die Damen A. Hofgräff und G. Schubert unterstützten mich durch die sorgfältige Ausführung aller photographischen Reproduktionen.

Frau Chr. Strasser sorgte für die schnelle Beschaffung von Literaturzitaten.

Frau P. Böttcher danke ich herzlich für die fürsorgliche Erledigung aller Verwaltungsangelegenheiten.

Ferner möchte ich mich bei allen bedanken, die durch ihre Diskussions- und Hilfsbereitschaft zu dieser Arbeit beigetragen haben.

3. Lebenslauf

Harald Josef Euler

03. Februar 1958 Geboren in Bonn, als Sohn des Architekten Ernst Euler und dessen Ehefrau der Modistin Martha Euler geb. Huverstuhl.
13. Juni 1978 **Abitur** am Helmholtz-Gymnasium in Bonn
14. August 1978 Immatrikulation an der Rheinischen - Friederich - Wilhelms Universität Bonn für das Fach Mineralogie.
01. Juli 1980 bis
30. Juni 1984 Studentische Hilfskraft
12. August 1980 **Diplom - Mineralogen - Vorprüfung**
22. Oktober 1984 **Diplom - Mineralogen - Hauptprüfung**
01. November 1984 bis heute Wissenschaftlicher Mitarbeiter und **Doktorand** am Institut für Kristallographie und Mineralogie der Ludwig - Maximilians Universität München.
Aufnahme der Arbeit an der vorliegenden Dissertation.

